

Année 1964

N° d'ordre : 170

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Guy BERTHIER

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

**Méthode d'analyse calorimétrique
en régime variable**

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Juin 1964, devant la Commission d'Examen

MM. C. EYRAUD.... Président

L. EYRAUD	} Examineurs
L. SICARD.....	
J. ELSTON	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Guy BERTHIER

Ingénieur I. N. S. A.

PREMIÈRE THÈSE

Méthode d'analyse calorimétrique en régime variable

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 26 Juin 1964, devant la Commission d'Examen

MM. C. EYRAUD....	Président
L. EYRAUD	} Examineurs
L. SICARD.....	
J. ELSTON	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554212_0026

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires :

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires :

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
DOUIN, Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET

Doyen :

M. BRACONNIER

Assesseurs :

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs :

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique Industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHORIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie Industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie

Professeurs (suite)

MERLIN	Chimie Analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire :

MM. GAUME	Physique
PERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
MlleMAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
MlleGAUTHIERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences :

MmeERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie Propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.

Maître de Conférences adjoint :

M. PIERRON

Chimie

Conseiller administratif :

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire :

M. ROUX

A MES PARENTS,

A MA FEMME,

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS .

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de thermodynamique du département Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées, sous la direction de Monsieur le Professeur Charles EYRAUD, Chef de ce département. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude pour le soutien qu'il a apporté à nos recherches et pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre thèse.

Nous sommes particulièrement heureux de pouvoir rendre hommage à la très grande compétence de Monsieur L. SICARD, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., Chef du service thermodynamique qui est à l'origine de la méthode proposée, en a suivi pas à pas le développement et nous a prodigué inlassablement ses conseils. Nos travaux ont été facilités par l'ambiance qu'il a su créer au sein de son service et qui a été soigneusement entretenue par nos camarades chercheurs et par le personnel technique du laboratoire. Qu'ils acceptent nos remerciements amicaux pour tous les services qu'ils ont pu nous rendre, en particulier Monsieur ARGAUD qui a mené à bien la réalisation des dispositifs d'introduction de l'échantillon dans le four et a préparé nos échantillons.

Nous adressons nos vifs remerciements à Monsieur le Professeur Lucien EYRAUD qui a bien voulu encourager ce travail, l'examiner et participer à notre jury.

Nous sommes reconnaissant au Commissariat à l'Energie Atomique, et plus spécialement à Monsieur CAILLAT, Chef du Service Chimie des Solides du C.E.N. de Saclay et à Monsieur ELSTON, Chef de la Section d'études des réfractaires, de nous avoir donné la possibilité de poursuivre nos recherches libéré de toutes préoccupations matérielles et de l'intérêt qu'ils ont porté à nos travaux.

INTRODUCTION

L'étude énergétique de changements de phase à l'état solide nécessite l'utilisation de techniques qui relèvent principalement de la mesure calorimétrique, de l'analyse thermique ou des deux à la fois car l'une et l'autre se complètent : la première fournit le bilan thermique du phénomène étudié sans en préciser le mécanisme, les informations transmises par la seconde sont qualitatives et ne permettent pas en général la mesure des énergies mises en jeu.

a) Méthodes calorimétriques

Très employées en thermochimie les méthodes calorimétriques classiques sont à la base de la détermination des chaleurs spécifiques moyennes, des chaleurs latentes et de transformation, et quelquefois de chaleurs de réaction. A basse et moyenne température (jusqu'à 1 000° C), les améliorations successives apportées aux premiers dispositifs ont rendu la précision remarquable (8). Mais la mise en oeuvre des hautes températures se heurte à de nombreuses difficultés, en particulier celles inhérentes aux fuites thermiques importantes et incontrôlables, car il est alors impossible d'isoler convenablement l'enceinte calorimétrique. Mis à part les dispositifs analogues au calorimètre à chute (5, 17), il apparaît actuellement difficile d'obtenir de bons résultats par les méthodes classiques, qui de plus sont pratiquement inutilisables dès qu'il s'agit de phénomènes irréversibles. Cette raison motiva la mise au point de nouvelles méthodes calorimétriques adaptées à l'étude globale de tels phénomènes à haute température (18).

L'absence totale de renseignements sur la cinétique des échanges de chaleur (ou thermocinétique) a conduit Tian, puis Calvet et ses collaborateurs, à mettre au point un calorimètre extrêmement sensible, qui rend compte à chaque instant du débit de chaleur produit par le phénomène étudié (19). Malgré une utilisation fructueuse dans les domaines de la thermochimie et de la biologie, son champ d'application semble limité par l'inertie (recherchée) du dispositif, par la complexité et la finesse des montages, et également par le domaine étroit des températures explorées (1 000° C à

1 300° C au maximum), imposé par les difficultés de réalisation technique de l'ensemble.

Simplifiant le calorimètre de Tian-Calvet, L. Eyraud et ses collaborateurs (16, 20, 21) ont élaboré un appareil de microanalyse enthalpique différentielle composé de deux cellules aussi symétriques que possible (situation et dimensions) ; seul est mesuré le flux calorifique se propageant entre les deux enceintes, l'une de mesure, l'autre témoin. L'étude de plusieurs transformations et transitions (16, 21) en montre les possibilités d'utilisation tant en calorimètre à chute qu'en dispositif d'analyse thermique.

Mais toutes ces techniques calorimétriques requérant beaucoup de précautions sont d'un emploi délicat. Elles exigent parfois des corrections conséquentes étant donné l'influence de nombreux facteurs impossibles à neutraliser. La plupart d'entre elles ne mesurent que des effets globaux entre l'instant initial et l'instant final sans préciser le mécanisme des échanges puisque les détecteurs sont répartis sur les surfaces limitant l'échantillon ou la cellule.

b) L'analyse thermique

Pour obtenir des renseignements sur les phénomènes thermiques qui se développent dans le matériau, il est logique de placer les détecteurs au sein même de l'échantillon et de suivre l'évolution de sa température en fonction du temps. Ainsi les dispositifs d'analyse thermique et de sa forme plus élaborée qu'est l'analyse thermique différentielle (A.T.D.) détectent les transformations, renseignent sur la température du ou des effets thermiques, peut-être même en esquissent le mécanisme. Mais pour avoir une idée de la valeur de l'énergie libérée ou absorbée, il est nécessaire d'étalonner au préalable chaque dispositif dans des conditions bien précises (22, 23). Dès que change l'une de ces conditions il faut reprendre l'étalonnage et cela pose alors le problème de la reproductibilité des résultats.

On a tenté d'interpréter théoriquement les diagrammes d'écart de température - température ($\Delta\theta - \theta$) : Sabatier par exemple (24) donne une formule rendant compte de l'énergie développée d'après l'aire du pic endothermique ou exothermique enregistré lors d'une expérience d'A.T.

Kerr et Kulp, Speil, Vold, Tsang (23) ont tenté d'élaborer des théories justifiant l'utilisation des résultats quantitatifs de l'A.T.D.

Malgré cela dans les conditions habituelles de manipulation, on ne peut pas obtenir la valeur instantanée des énergies et prétendre donner une chaleur de transformation sans faire intervenir des hypothèses incontrôlables en particulier en ce qui concerne l'identité des propriétés entre l'échantillon et le témoin.

Pourtant, dans certaines conditions, on obtient des résultats: Rappenau (25) a étudié le spectre de l'énergie Wigner emmagasinée par le graphite irradié à l'aide d'un appareil d'analyse thermique différentielle dont le principe dérive de l'appareil de Sykes et Neubert-Lees (26). Il est tenu de faire des hypothèses simplificatrices, entre autres sur les coefficients d'échanges thermiques de l'échantillon et du témoin ; d'autre part cette étude se limite à 500° C température relativement basse, à laquelle le rayonnement commence seulement à jouer un rôle non négligeable.

De plus au cours d'un programme de chauffe, un gradient thermique est inévitable dans la masse de l'échantillon ; il en résulte qu'il n'y a pas simultanéité de l'effet thermique aux différents points de l'échantillon. D'autre part lorsqu'une irrégularité se manifeste, le flux de chaleur résultant ne se transmet pas instantanément au détecteur. Ceci a conduit Mazières à s'engager dans la voie de la microanalyse thermique (28) : l'échantillon, réduit à quelques microgrammes est entouré par le détecteur. Le faible niveau des effets constatés l'oblige à tenir compte de tous les parasites, bruits de fond divers, à les combattre et à augmenter considérablement la sensibilité de son dispositif de mesure. L'intérêt de la méthode réside dans son excellent pouvoir de résolution. Abordant les mesures quantitatives, Mazières déclare que les "résultats expérimentaux semblent limiter sérieusement l'emploi du dispositif en microcalorimètre à radiation et les évaluations quantitatives doivent être très prudentes dès que changent les conditions expérimentales". En effet si on mesure la température superficielle en entourant l'échantillon d'un dispositif de mesure, on perd de ce fait tout moyen de connaître les échanges avec l'extérieur. De plus un fait expérimental constaté lors d'une série d'essais préliminaires d'A.T.D.

aggrave la situation ; le contact thermique entre solides n'est convenablement assuré que si une pression permanente s'exerce entre les deux parties du solide étudié - détecteur.

Charles Eyraud a imaginé mesurer directement la thermicité d'une réaction à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (27). C'est une méthode d'A.T.D. à compensation artificielle ; l'enregistrement du paramètre de compensation, énergie nécessaire à la suppression du déséquilibre entre la cellule d'étude et cellule témoin, conduit directement à l'énergie mise en jeu au cours de l'essai.

D'autres dispositifs dérivés de l'analyse thermique ont été utilisés à l'étude de la restauration du graphite irradié aux neutrons. Ce sont (29, 30) :

- le recuit à température constante (R.T.C.) qui consiste à placer l'échantillon dans une enceinte à température maintenue constante. On suit les variations $\theta(t)$ de la température au coeur de l'échantillon. La comparaison des courbes température-temps de l'échantillon et d'un témoin permet de calculer la quantité d'énergie libérée.

- le recuit semi-adiabatique (R.S.A.), méthode pour laquelle on s'attache à réaliser des conditions adiabatiques entre échantillon et enceinte chauffante. Là encore on enregistre les courbes température-temps d'où sont tirés les renseignements relatifs au déclenchement du phénomène aux températures maximales atteintes et à l'énergie libérée spontanément lors du recuit.

Ces méthodes très sensibles dans certains cas, précises, capables de détecter des phénomènes très voisins, d'en séparer les effets, exigent une évolution relativement lente, afin de permettre l'établissement d'une structure thermodynamiquement stable à chaque instant. La plupart de ces dispositifs sont donc incompatibles avec les caractères d'une évolution irréversible et rapide.

Néanmoins la seule détermination commode est celle de la température, facteur constituant le principe même du traitement. Mais la mesure de la température seule est incomplète. C'est en ce sens que Lignon et Guyot (31) ont conçu une méthode dont l'originalité est de souligner,

de préciser toutes les anomalies dans l'échauffement ou le refroidissement de l'échantillon (par trempe), en enregistrant outre la température, la vitesse de l'évolution thermique. Les renseignements sont encore incomplets puisque l'on se borne à des études qualitatives au cours de cycles thermiques répétés, sans pouvoir esquisser d'interprétations quantitatives. L'étude énergétique de la cinétique d'une transformation en phase solide suppose la mesure simultanée de plusieurs paramètres (32). Considérons un élément d'échantillon de volume dV limité par la surface dS : il faut connaître à chaque instant la température θ et la quantité infinitésimale d'énergie calorifique dQ correspondant à la variation de température $d\theta$, soit transmise par conduction dans l'échantillon, soit conséquence d'une transformation structurale.

La méthode idéale consisterait à mesurer ces grandeurs en un point c'est-à-dire dans un volume restreint ; malheureusement la réalisation de cette expérience présente de grosses difficultés.

La mesure est possible en utilisant un échantillon permettant de loger plusieurs détecteurs de mesure, sensibles à la température. Convenablement disposés au sein de l'échantillon, ils rendent compte des effets thermiques locaux.

Ce dispositif allie les avantages de l'analyse thermique de par la présence des détecteurs à l'intérieur du matériau, à ceux de la calorimétrie puisque ceux-ci permettent de juger des effets des échanges d'énergie au sein d'une enceinte calorimétrique constituée par l'échantillon lui-même, en analysant la propagation de l'énergie calorifique. Ce dernier point implique l'impossibilité de séparer les conséquences du traitement thermique : les effets de la variation des propriétés du matériau se superposent aux effets énergétiques de toute transformation structurale.

En outre cette méthode s'applique quelles que soient les conditions d'évolution thermique : progressive à vitesse plus ou moins rapide, ou bien recuit à température constante, c'est-à-dire trempe de l'échantillon dans l'atmosphère d'un four. Elle permet également l'étude de phénomènes irréversibles.

Les caractéristiques de la méthode conviennent parfaitement à l'utilisation que nous voulons en faire. Nous nous proposons d'analyser le

phénomène de restauration de l'oxyde de béryllium qui, soumis dans certaines conditions, à l'irradiation de neutrons thermiques (13), subit des altérations physiques profondes et en particulier emmagasine de l'énergie, dite énergie Wigner. Grâce à un traitement thermique approprié ce matériau restitue, selon un processus irréversible, une grande partie de cette énergie en retrouvant approximativement sa structure et ses propriétés originales.

Si les transformations usuelles à l'état solide, changement de phase de type allotropique par exemple, sont théoriquement isothermes ou ne couvrent qu'un domaine restreint de températures, il n'en est pas de même de la "guérison" des matériaux irradiés. Nous sommes en présence d'une transformation du second ordre analogue à la transformation de type martensitique. La restauration n'est pas instantanée. Par conséquent durant l'expérience, les caractéristiques physiques, mécaniques et surtout thermiques vont varier avec la température et cela parfois dans de grandes proportions, compliquant le processus et rendant difficile la répartition des effets et leur attribution aux causes génératrices. Ceci nécessite le rassemblement d'un grand nombre de renseignements sur l'état du système et son évolution.

De plus l'étude de certaines propriétés, conductibilité thermique, résistance à la compression, paramètres cristallins, a montré que la restauration ne peut être considérée comme totale qu'au-delà d'une température fonction du matériau et de la durée du traitement thermique : 1000°C pour la silice, 1400°C pour l'oxyde de béryllium (14). Nous sommes donc tenus d'étendre le domaine d'excursion en température jusqu'à 1500°C .

Les résultats globaux publiés récemment (15, 16) permettent de penser que l'énergie dégagée est très faible par rapport à la variation totale de l'enthalpie du système au cours du chauffage provoquant la guérison (environ 20 cal/g). Nous devons envisager un dispositif de mesure très sensible dans toute la gamme des températures, afin de saisir les différentes phases de la guérison et pouvoir apprécier la répartition de l'énergie libérée en fonction de la température.

Compte tenu de ces différents points, importance du domaine à explorer, amplitude réduite des effets, il est nécessaire de faire subir

aux échantillons un traitement thermique de restauration rapide, afin d'éviter tout recuit lent qui masquerait tout ou partie de l'énergie Wigner aux dispositifs de détection insensibles à des effets de bas niveau, l'échauffement par choc thermique contrôlé semble alors le plus indiqué.

La mise au oeuvre de cette méthode d'analyse calorimétrique en régime variable est donc guidée par les impératifs dégagés ci-dessus. Un calcul théorique basé sur une formule d'approximation nous a permis de réaliser la combinaison des indications des détecteurs afin d'apprécier les effets des échanges d'énergie à leur niveau.

La transposition des résultats théoriques au domaine de la mesure conduit à une méthode de mesure pratique. Les conditions d'expérience nécessitent une adaptation des hypothèses.

La réalisation pratique du dispositif fait l'objet d'un chapitre dans lequel sont décrits l'appareillage et les moyens utilisés pour l'enregistrement et la mesure.

Nous aborderons ensuite le domaine des applications :

- Détermination de la diffusivité thermique de divers matériaux en fonction de la température.

- Etude d'une transformation structurale classique: transition $\text{quartz } \alpha \rightarrow \text{quartz } \beta$.

- Etude de l'énergie emmagasinée puis restituée par l'oxyde de béryllium irradié, au cours de recuits.

CHAPITRE I

PRINCIPE DE LA METHODE

Considérons un échantillon cylindrique : dans un plan de section droite sont disposés trois détecteurs de température filiformes dont les zones sensibles sont alignées sur un même diamètre. L'un des détecteurs (3) est diamétral, la jonction de mesure est au centre; les deux autres (1 et 2) sont latéraux, à des distances inégales du détecteur central (figure 3). L'axe du four coïncide avec celui de l'échantillon susceptible de se déplacer parallèlement à cette direction de manière à toujours être centré dans l'enceinte chauffante (figure 1).

Plongé brutalement dans le four, l'échantillon s'échauffe. Si le matériau est isotrope et ne subit aucune modification se répercutant sur ses propriétés physiques dans le domaine étudié, la température en chacun de ses points obéit à l'équation de propagation de la chaleur (équation de Fourier) :

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad} \theta} + \frac{dK}{d\theta} (\overrightarrow{\operatorname{grad} \theta})^2$$

où:

θ : température

t : temps

ρ : masse spécifique à la température θ

C : chaleur " " " "

K : conductivité " " " "

Lorsque la température varie relativement lentement dans le matériau, on est en droit de supposer à chaque instant K, ρ, C constants (voir page 16). L'équation de Fourier se réduit à :

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \cdot \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad} \theta}$$

Etant donnée la symétrie axiale de l'ensemble, il n'existe théoriquement pas de gradient de température le long de l'axe de l'échantillon, supposé très long afin de supprimer les effets de bord. En coordonnées cartésiennes on a :

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right)$$

Bénéficiant de cette symétrie, on utilise les coordonnées cylindriques réduites :

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)$$

où r est la distance du point de mesure, c'est à dire du détecteur, à l'axe de l'échantillon.

De nombreux auteurs se sont penchés sur la résolution de cette équation. Mais la complexité des conditions aux limites rend difficile l'application des résultats théoriques à un calcul pratique de l'évolution de la température en fonction du temps. La plupart du temps il s'agit en effet de chiffrer l'échauffement produit par le rayonnement d'un four, ou transmis par conduction ou convection à travers des matériaux dont on ne connaît pas les caractéristiques avec la précision voulue.

Toutefois Carslaw et Jaeger (7, p. 327-329), déterminent la loi $\theta(t)$ dans le cas simple où la température initiale de la surface est nulle (0°C), et où l'on soumet l'échantillon à un flux calorifique constant F_0 . Utilisant la transformation de Laplace, ils obtiennent l'expression :

$$\theta(t) = \frac{2F_0 D}{KR} t + \frac{F_0 R}{K} \left\{ \frac{r^2}{2R^2} - \frac{1}{4} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{D \alpha_n^2 t}{R^2}} \cdot \frac{J_0(r \alpha_n / R)}{\alpha_n^2 \cdot J_0(\alpha_n)} \right\}$$

où D : diffusivité thermique du matériau

R : rayon du cylindre échantillon

α_n : racines positives de l'équation $J_1(\alpha) = 0$
pour $n = 1, 2, \text{ etc } \dots$

A partir de cette expression les auteurs ont tracé une abaque donnant $(\theta - 2F_0 \frac{Dt}{KR})$ en fonction de la distance r du point de mesure à l'axe et de la quantité (Dt/R^2) [7, p. 203]. Connaissant les caractéristiques du matériau D, K, R , le flux thermique F_0 , il est possible de calculer l'évolution de la température θ au cours du temps t en un point donné. Mais l'hypothèse du flux constant n'est valable qu'au début du choc thermique; F_0 est proportionnel à la quantité

$$T_0^4 - T_S^4$$

T_0 étant la température du four

T_S celle de l'échantillon

F_0 est constant tant que T_0^4 est grand devant T_S^4 , c'est à dire lorsque $T_0 - T_S$ est encore grand.

A l'aide de ce moyen nous pourrons donc avoir une idée de l'évolution de la température au début de chaque expérience.

Cas où se produit un dégagement de chaleur dans l'échantillon

Le bilan calorifique conduit à l'équation suivante

$$K \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} - H(\theta) \quad (1)$$

$H(\theta)$ est la fonction représentant l'énergie libérée, sous forme de chaleur, par unité de volume de l'échantillon. C'est cette quantité que nous désirons évaluer :

$$H(\theta) = \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} - K \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)$$

Il est possible de mesurer θ , $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ et d'enregistrer les variations de ces quantités en fonction du temps. Il reste à transformer l'expression

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r}$$

pour pouvoir la calculer en fonction de quantités expérimentalement mesurables et effectuer le calcul complet de $H(\theta)$ à chaque instant. Nous utilisons une formule d'approximation de la dérivée seconde d'une fonction en un point donné.

Formule d'approximation

Soit la fonction $F(x)$ prenant les valeurs $F(x_1)$, $F(x_2)$, $F(x_3)$ aux points d'abscisse x_1 , x_2 , x_3 . On désire exprimer $F''(x) = \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$ au point d'abscisse x_2 en fonction des différentes valeurs de $F(x)$ et des $\Delta x: (x_2 - x_1)$, $(x_3 - x_2)$, $(x_1 - x_3)$.

Appliquons à $F(x)$ la formule de Taylor :

$$(2) \quad F_{x_1} - F_{x_2} = (x_1 - x_2) \cdot F'_{x_2} + \frac{(x_1 - x_2)^2}{2} \cdot F''_{x_2} + \frac{(x_1 - x_2)^3}{6} \cdot F'''_{x_2} + \dots$$

$$(3) \quad F_{x_3} - F_{x_2} = (x_3 - x_2) F'_{x_2} + \frac{(x_3 - x_2)^2}{2} \cdot F''_{x_2} + \frac{(x_3 - x_2)^3}{6} \cdot F'''_{x_2} + \dots$$

On multiplie l'égalité (2) par $(x_3 - x_2)$ et la seconde (3) par $-(x_1 - x_2)$:

$$(4) \quad (x_3 - x_2) F_{x_1} - (x_3 - x_2) F_{x_2} = (x_3 - x_2)(x_1 - x_2) F'_{x_2} + (x_3 - x_2) \frac{(x_1 - x_2)^2}{2} \cdot F''_{x_2} + \dots$$

$$(5) \quad -(x_1 - x_2) F_{x_3} + (x_1 - x_2) F_{x_2} = -(x_1 - x_2)(x_3 - x_2) F'_{x_2} - (x_1 - x_2) \frac{(x_3 - x_2)^2}{2} \cdot F''_{x_2} + \dots$$

On ajoute membre à membre (4) et (5)

$$F_{x_1}(x_3 - x_2) - F_{x_3}(x_1 - x_2) + F_{x_2}(x_1 - x_3) = \frac{1}{2} F''_{x_2} \left[(x_1 - x_2)^2 (x_3 - x_2) + (x_3 - x_2)^2 (x_2 - x_1) \right] + \mathcal{E}$$

$\mathcal{E}$ contient les termes dérivées d'ordre supérieur à 2. Nous tirons F''_{x_2} :

$$F''_{x_2} + \mathcal{E} = 2 \frac{F_{x_1}(x_3 - x_2) - F_{x_3}(x_1 - x_2) + F_{x_2}(x_1 - x_3)}{(x_3 - x_2)(x_2 - x_1)(x_3 - x_1)}$$

Si on choisit x_1, x_2, x_3 en progression arithmétique, on a

$$x_2 - x_1 = x_3 - x_2 = \Delta x$$

d'où

$$x_3 - x_1 = 2 \Delta x$$

On obtient alors :

$$F''_{x_2} + \mathcal{E} = \frac{F_{x_1} - 2F_{x_2} + F_{x_3}}{(\Delta x)^3}$$

L'expression est dite "dérivée seconde généralisée de Riemann".

Le terme complémentaire $\mathcal{E}$ est de la forme :

$$\mathcal{E} = 2 \frac{F'''_{x_2} \left[\frac{(x_1 - x_2)^3}{6} (x_3 - x_2) - \frac{(x_3 - x_2)^3}{6} (x_1 - x_2) \right] + F^{IV}_{x_2} \left[\frac{(x_1 - x_2)^4}{24} (x_3 - x_2) + \dots \right]}{(x_3 - x_1)(x_2 - x_1)(x_3 - x_1)}$$

Compte tenu des hypothèses précédentes :

$$\mathcal{E} = F'''_{x_2} \cdot \frac{-\Delta x \frac{(\Delta x)^3}{3} + \Delta x \frac{(\Delta x)^3}{3}}{2(\Delta x)^3} + F^{IV}_{x_2} \cdot \frac{\Delta x \frac{(\Delta x)^4}{12} + \Delta x \frac{(\Delta x)^4}{12}}{2(\Delta x)^3}$$

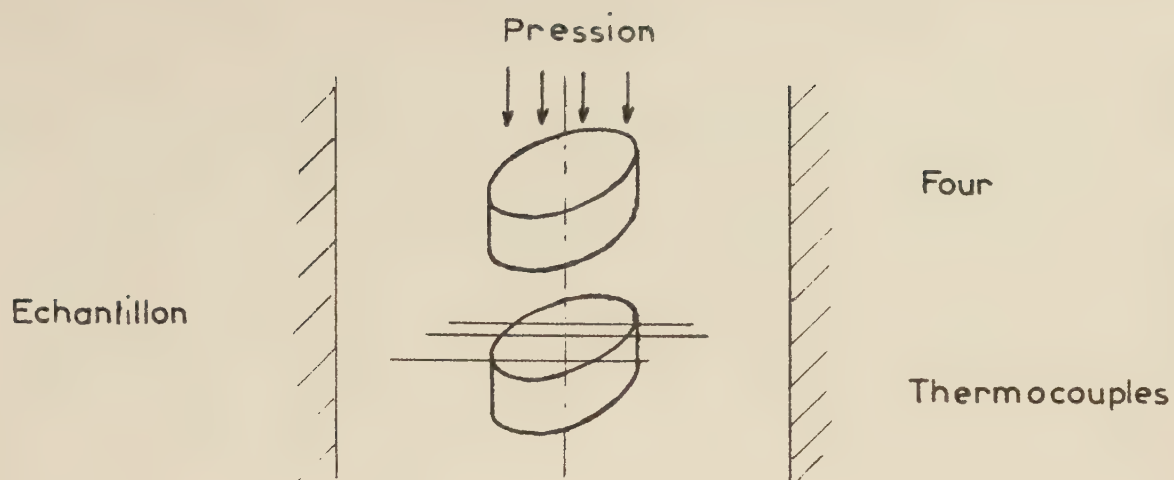
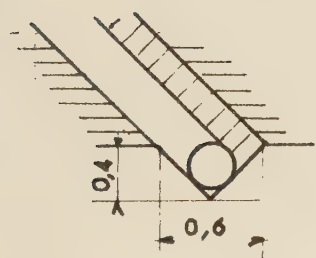
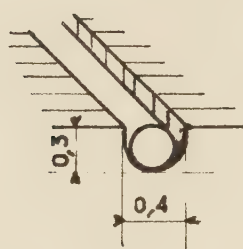


FIGURE 1



a/



b/

FIGURE 2 : La rainure

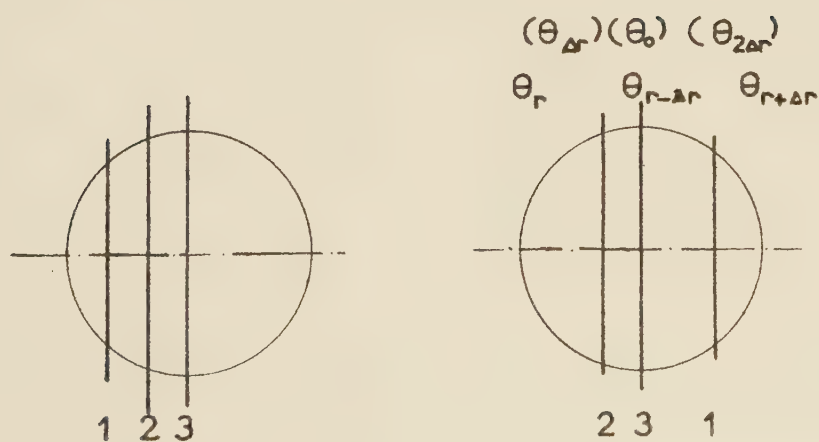


FIGURE 3 : Disposition des détecteurs

Les termes comportant les dérivées d'ordre impair s'annulent et il ne reste que les termes d'ordre pair tels que

$$\left(\frac{2}{2n!}\right) \cdot \frac{\partial^{2n+2} F_{x_2}}{\partial x^{2n+2}} \cdot (\Delta x)^{2n} \quad \text{pour } n \geq 1$$

Si l'on choisit Δx suffisamment petit le terme complémentaire ϵ est négligeable et l'on obtient l'expression finale de la formule d'approximation :

$$F''_{x_2} \approx \frac{F_{x_1} + F_{x_3} - 2F_{x_2}}{(\Delta x)^2}$$

Application au problème cylindrique

Appliquons les résultats obtenus ci-dessus à la fonction

$\theta(r, t)$ qui prend les valeurs :

$$\theta(r - \Delta r, t), \quad \theta(r, t), \quad \theta(r + \Delta r, t)$$

en trois points caractéristiques de l'échantillon, en l'occurrence aux trois jonctions thermoélectriques des détecteurs.

D'après ce qui précède :

$$\theta''_r = \frac{\partial^2 \theta_r}{\partial r^2} = \frac{\theta(r - \Delta r) + \theta(r + \Delta r) - 2\theta(r)}{(\Delta r)^2}$$

On a également :

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} = \frac{\theta(r - \Delta r) + \theta(r + \Delta r) - 2\theta(r)}{(\Delta r)^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\theta(r) - \theta(r - \Delta r)}{\Delta r}$$

On suppose r suffisamment petit pour être assimilé à Δr , (figure 3). L'égalité précédente devient

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} &= \frac{\theta_0 + \theta_{(2\Delta r)} - 2\theta_{(\Delta r)} + \theta_{(\Delta r)} - \theta_0}{(\Delta r)^2} \\ \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} &= \frac{\theta_{(2\Delta r)} - \theta_{(\Delta r)}}{(\Delta r)^2} \end{aligned}$$

Les indications des détecteurs θ_0 , $\theta_{\Delta r}$, $\theta_{2\Delta r}$ permettent le calcul approché de cette quantité et par conséquent l'évaluation de $H(\theta)$, selon la formule :

$$H(\theta) = \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} - \kappa \frac{\theta_{(2\Delta r)} - \theta_{(\Delta r)}}{(\Delta r)^2} \quad (2)$$

$H(\theta)$ semble donc déterminée à toute température; mais dans bien des cas les coefficients ρ , c , k varient beaucoup avec la température surtout au voisinage d'une transformation et ne sont pas connus avec la précision souhaitable. De ceci il ressort que la détermination de $H(\theta)$ est tributaire de la précision des valeurs des coefficients de la formule ci-dessus

Cas particulier de la mesure du coefficient de diffusivité thermique

$$D = \frac{K}{\rho c}$$

Lorsque $H(\theta) = 0$ l'équation (1) se réduit à

$$K \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = \rho c \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

soit :

$$D = \frac{\frac{\partial \theta}{\partial t}}{\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial r}}$$

Compte tenu de la formule d'approximation

$$D = \frac{\partial \theta / \partial t}{\frac{\theta_{2\Delta r} - \theta_{\Delta r}}{(\Delta r)^2}} \quad (3)$$

expression très simple permettant le calcul direct de la diffusivité à chaque instant et d'en obtenir la variation en fonction de la température.

Influence de la variation du coefficient de conductibilité thermique avec la température (33)

Au début de ce chapitre nous avons vu que l'équation de Fourier, dans le cas d'un solide homogène et isotrope s'écrit :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \operatorname{div} \vec{\operatorname{grad}} \theta + \frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{d\theta} (\vec{\operatorname{grad}} \theta)^2$$

Simplifions le problème en le réduisant à une dimension :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{d\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 \right]$$

soit

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \left[1 + \frac{\frac{1}{K} \frac{dK}{d\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2}{\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}} \right]$$

Essayons d'évaluer l'erreur introduite en négligeant le second terme du deuxième membre. On estime la quantité :

$$\frac{\frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{d\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2}{\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}}$$

à l'aide des valeurs de $\frac{dK}{d\theta}$ rapportées par Fétiveau (34) et des mesures que l'on a effectuées dans une zone de grandes variations de θ . Compte tenu de l'approximation développée dans les paragraphes précédents le terme correctif devient :

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{d\theta} \cdot \Delta \theta$$

Considérons sa valeur au voisinage de 250° C :

a/ échantillon d'alumine

$$\theta = 286^\circ \text{ C}$$

$$K = 0,041 \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$$

$$\frac{dK}{d\theta} = - \frac{1}{10.000}$$

Selon l'amplitude du choc thermique, $\Delta \theta$ vaut entre 5 et 30° C

Par conséquent :

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{d\theta} \cdot \Delta \theta \leq - \frac{1}{0,041} \cdot \frac{1}{10.000} \cdot 30 \simeq - 0,08$$

Si l'on néglige ce terme correctif on fait une erreur maximum de 8 %.

b/ échantillon d'oxyde de béryllium

$$\theta = 309^\circ \text{ C}$$

$$K = 0,3 \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}$$

$$\frac{dK}{d\theta} = - \frac{1}{1000}$$

Expérimentalement on constate que $\Delta\theta$ peut atteindre 15° C .

donc

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{dK}{d\theta} \cdot \Delta\theta \leq -0,05$$

L'erreur est alors inférieure à 5 %.

En conclusion, d'une manière générale on constate que :

a/ ce terme correctif, important à basse température, décroît rapidement en fonction de la température car il ne représente que 1 % du terme général à 500° C .

b/ Son amplitude varie en sens inverse de la conductibilité thermique; ainsi elle est plus faible pour l'oxyde de béryllium que pour l'alumine.

c/ l'erreur commise dans le domaine étudié comparée à celles commises par ailleurs n'affecte que la zone basse température.

Par conséquent l'approximation admise à l'origine est valable. L'équation de la propagation se traduit par l'équation de Fourier simplifiée :

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = D \cdot \text{div. } \overrightarrow{\text{grad } \theta}$$

Propagation de la chaleur en milieu anisotrope (35)

Il est fréquent de rencontrer des corps présentant une anisotropie de conductivité thermique. Ainsi la conductivité du quartz est différente selon le sens de propagation de la chaleur par rapport à la direction de l'axe optique du cristal. Il faut tenir compte d'un tel phénomène dans l'établissement de l'équation de propagation.

Le plan (x, y) étant parallèle à l'axe optique, soit a la conductivité dans le sens x et b dans le sens y perpendiculaire à l'axe optique. Si le matériau ne subit aucune transformation l'équation exprimant la température θ au point (x, y) s'écrit :

$$a \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + b \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

Si dans l'expression du premier membre on exprime $\theta(x, y)$ par l'intermédiaire des coordonnées cylindriques r, φ , x et y étant les variables indépendantes, r et φ les variables auxiliaires on a :

$$d(\theta) = d^2\theta = \theta''_{xx} \cdot dx^2 + 2\theta''_{xy} dx dy + \theta''_{yy} dy^2$$

et

$$d(d\theta) = d^2\theta = \theta''_{\varphi^2} \cdot d\varphi^2 + 2\theta''_{\varphi r} \cdot d\varphi \cdot dr + \theta''_{r^2} \cdot dr^2 + \theta'_{\varphi} \cdot d^2\varphi + \theta'_{r} \cdot d^2r \quad (1)$$

On calcule successivement $d\varphi$, dr , $d\varphi^2$, dr^2 , $d^2\varphi$, d^2r en fonction de dx et dy :

$$d\varphi = \frac{xdy - ydx}{r^2}$$

$$dr = \frac{1}{r} (xdx + ydy)$$

$$(d\varphi)^2 = \frac{x^2}{r^4} dy^2 + \frac{y^2}{r^4} dx^2 - 2xy \cdot \frac{dx dy}{r^4}$$

$$(dr)^2 = \frac{1}{r^2} x^2 dx^2 + \frac{1}{r^2} y^2 dy^2 + 2xy \frac{dx dy}{r^2}$$

$$(d^2\varphi) = \frac{2xy}{r^4} dx^2 - \frac{2xy}{r^4} dy^2 + \frac{2(y^2 - x^2)}{r^4} \cdot dx \cdot dy$$

$$(d^2r) = \frac{y^2}{r^3} dx^2 + \frac{x^2}{r^3} dy^2 - 2xy \frac{dx dy}{r^3}$$

Si l'on reporte dans l'égalité (1) les différentes valeurs de ces termes on obtient par identification, θ''_{x^2} et θ''_{y^2} qui sont les coefficients de dx^2 et dy^2 :

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} = \frac{\partial^2\theta}{\partial r^2} \cdot \frac{x^2}{r^2} + 2 \frac{\partial^2\theta}{\partial r \cdot \partial \varphi} \cdot \frac{(-xy)}{r^3} + \frac{\partial^2\theta}{\partial \varphi^2} \cdot \frac{y^2}{r^4} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \cdot \frac{y^2}{r^3} + \frac{\partial \theta}{\partial \varphi} \cdot \frac{2xy}{r^4}$$

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} = \frac{\partial^2\theta}{\partial r^2} \cdot \frac{y^2}{r^2} + 2 \frac{\partial^2\theta}{\partial r \cdot \partial \varphi} \cdot \frac{xy}{r^3} + \frac{\partial^2\theta}{\partial \varphi^2} \cdot \frac{x^2}{r^4} + \frac{\partial \theta}{\partial r} \cdot \frac{x^2}{r^3} + \frac{\partial \theta}{\partial \varphi} \cdot \frac{(-2xy)}{r^4}$$

$$\text{avec } \begin{cases} x = r \cdot \cos \varphi \\ y = r \cdot \sin \varphi \end{cases}$$

on arrive à la forme générale de l'équation

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = & \frac{\partial^2\theta}{\partial r^2} (a \cos^2\varphi + b \sin^2\varphi) + 2 \frac{\partial^2\theta}{\partial r \cdot \partial \varphi} (b-a) \frac{\sin\varphi \cos\varphi}{r} + \\ & \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2\theta}{\partial \varphi^2} (b \cos^2\varphi + a \sin^2\varphi) + \frac{\partial \theta}{\partial r} \left(\frac{b \cos^2\varphi + a \sin^2\varphi}{r} \right) + \frac{\partial \theta}{\partial \varphi} \frac{2(a-b) \sin\varphi \cos\varphi}{r^2} \end{aligned}$$

Etant donné un échantillon, il est toujours possible de repérer les directions principales de propagation donc de connaître l'angle φ . Si $\varphi = 0$ la propagation a lieu dans le sens de l'axe optique, l'équation précédente

se simplifie :

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + b \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varphi^2} \right)$$

Si $\varphi = \frac{\pi}{2}$, c'est à dire si la propagation a lieu dans le sens perpendiculaire à l'axe optique

$$\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} = b \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + a \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varphi^2} \right)$$

Considérons le cas du quartz dont on étudiera plus loin la diffusivité thermique et le changement de phase α en phase β . Le rapport $\frac{a}{b}$ varie de 1,7 (0° C) à 1,4 (400° C) d'après (51); on suppose qu'il évolue de la même manière jusqu'à 600° C. En première approximation on peut donc considérer que a est égal à b au voisinage du point de transition phase α

→ phase β . L'obtention de résultats précis implique l'appréciation du terme $\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varphi^2}$ qui peut s'exprimer en fonction du rayon de courbure des isothermes. Malheureusement nous n'avons pas conduit le calcul du rayon de courbure à terme. Néanmoins qualitativement, lorsque les conductivités a et b sont voisines, on peut supposer que la quantité $\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varphi^2}$ est négligeable ce qui nous permet d'appliquer les formules générales dans le cas particulier du quartz.

CHAPITRE II

METHODE DE MESURE

La discussion théorique précédente a montré qu'il est nécessaire de loger trois détecteurs au sein de l'échantillon afin de suivre l'évolution de la température en fonction du temps en différents points du matériau, judicieusement déterminés. La composition de ces informations selon les formules (3) et (2), chapitre I., conduira soit à la mesure de la diffusivité thermique du matériau, soit à l'évaluation des énergies mises en jeu par une transformation au cours du traitement thermique.

Dans une première partie nous allons préciser le cadre de nos mesures, c'est à dire l'échantillon et les détecteurs, puis nous examinerons la grandeur de mesure.

A-1- L'ECHANTILLON

L'échantillon est constitué de deux pastilles cylindriques de même axe, accolées par une de leurs faces planes; la pastille inférieure comporte trois rainures rectilignes qui servent de logement aux détecteurs filiformes .

Il est bien évident que scinder l'échantillon en deux parties présente des inconvénients. En effet il est pratiquement impossible d'assembler les deux moitiés de façon assez intime pour assurer un contact thermique parfait.

La présence inévitable de cette zone de contact entre les deux pastilles a pour conséquence l'apparition d'une résistance thermique de passage et de pertes par rayonnement thermique du fait de l'existence d'une pellicule d'air.

L'influence de la résistance thermique est considérée comme négligeable. On suppose que l'échantillon et le four sont très longs devant le diamètre des pastilles, ce qui exclut tout gradient de tempé-

rature le long de l'axe. La résistance thermique ne peut donc que limiter les échanges entre élément inférieur et élément supérieur; ces échanges sont théoriquement nuls.

La présence de la pellicule d'air consécutive au mauvais contact risque de modifier profondément les conditions de l'échauffement en créant des effets de bords, de fausser la réponse des détecteurs soumis à l'action directe du rayonnement du four provoquant l'échauffement parasite de la jonction par conduction thermique dans les fils.

Si l'on désire considérer l'échantillon comme ne présentant aucune discontinuité de matière, il est nécessaire de soigner la juxtaposition des pastilles de manière à observer un gradient thermique aussi voisin que possible du gradient existant dans le corps de l'échantillon. Pour cela, outre l'usinage précis des pastilles et des rainures, on exerce une pression permanente sur les deux éléments de l'échantillon, limitant ainsi l'interface résiduelle et améliorant le contact thermique par diminution de la résistance thermique de contact (36).

Dimensions

L'examen de deux facteurs a présidé au choix des dimensions des pastilles :

- Bien que plongé brutalement dans le four, la surface n'atteint pas immédiatement sa température d'équilibre. Les défauts d'homogénéité de surface, variation des facteurs d'émission et d'absorption par exemple, la diversité des mouvements de convection autour de l'échantillon à l'intérieur du four, font que la surface latérale est loin d'être isotherme. Mais le principe général d'égalisation des températures explique l'existence d'un amortissement des inégalités de surface lors de la propagation; les discontinuités thermiques aléatoires disparaissent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de leur origine. Cet amortissement varie en sens inverse de la diffusivité thermique du milieu (31). Or les matériaux que l'on étudie, en particulier l'oxyde de béryllium, possèdent une excellente diffusivité, donc une très mauvaise aptitude à amortir les accidents de

chauffage. On est donc conduit à prendre des échantillons de diamètre important.

- La vitesse de l'échauffement au centre du cylindre, qui rend compte de l'intensité du choc thermique, est d'autant plus élevée que sa capacité calorifique est plus petite et sa surface plus grande. A chaleur spécifique égale le volume doit être rendu aussi petit que possible. La forme cylindrique est imposée, on réduit donc diamètre et hauteur des pastilles afin d'avoir une vitesse d'échauffement aussi grande que possible, car nous avons vu dans l'introduction que cela était un élément favorable à la réussite des expériences de guérison.

Nous avons effectué des essais avec des pastilles de 10, 12 et 16 mm de diamètre sur 8 et 10 mm de hauteur. Le diamètre de 10 mm ne permet pas un écartement suffisant des détecteurs et laisse trop d'importance aux effets de bord. D'autre part nous avons eu des difficultés lors des essais avec les pastilles de 16 mm de diamètre : les surfaces n'étant pas suffisamment planes il nous a été quasiment impossible de réaliser un contact assez intime entre elles.

Dans la plupart de nos essais nous avons réalisé un compromis en choisissant le diamètre 12 mm.

Les rainures

Le rainurage est une opération délicate car il conditionne la qualité du contact détecteur-échantillon et également pastille supérieure-pastille inférieure car les détecteurs doivent s'inscrire sans jeu dans la rainure et ne pas en déborder.

Les rainures sont réalisées à l'aide de meules diamantées ''disque'' à section triangulaire ou arrondie. montées sur fraiseuse ou rectifieuse de précision. Le rainurage en V assure trois contacts francs entre fil et matériau (figure 2-a); mais l'usure des meules a fait que la forme de la rainure s'est rapprochée d'un U ce qui permet l'encastrement du fil dans son logement (figure 2-b).

2- LES DETECTEURS

Pour obtenir des mesures aussi ponctuelles que possible et pour ne pas trop perturber le régime d'échauffement de l'échantillon, nous utilisons des couples thermo-électriques constitués de fils cylindriques soudés bout à bout. Là aussi se pose le problème des dimensions.:

un couple thermo-électrique de diamètre conséquent (40-50/100 de mm) possède une faible résistance; ses variations avec la température sont de faible amplitude et n'affecteront pas les informations détectées; par contre la surface en contact avec le matériau est trop importante et ne peut être isotherme. On réduit les dimensions de la jonction détectrice en diminuant la section des fils constituant le couple, ce qui a pour conséquence de rendre négligeables les pertes thermiques par conduction dans les fils, pertes importantes à haute température du fait de l'établissement d'un gradient important le long des gaines de protection. Le détecteur est d'autant plus sensible et son indication plus juste que le fil est plus fin.

Toutefois la justesse de la mesure n'a d'importance que pour les mesures absolues. Dans le cas de mesures relatives le diamètre des fils n'intervient pratiquement pas. On se borne à choisir un diamètre compatible avec les dimensions des pastilles et les possibilités d'usinage des rainures. Nous avons travaillé avec des thermocouples de fil de 20/100 de mm, un peu fragile, et 30/100 de mm.

Nature

Lors de la mise au point de la méthode nous avons utilisé la jonction chromel-alumel (dite également 'nickel-chrome, nickel-allié'). Elle possède une excellente sensibilité à la température, 40 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, mais son emploi est limité à 1100° C ; de plus les fils la constituant s'oxydent très rapidement.

Le domaine des températures explorées s'étendant jusqu'à 1500° C, c'est le couple Le Châtelier, platine rhodié 10 %-platine pur qui présente le plus de garanties. Malgré tout, comme chaque essai

comporte une pointe thermique poussée au-delà de 1300°C , il est nécessaire de changer fréquemment les jonctions afin de pallier à tout risque d'évolution irréversible et même de détérioration incontrôlable des couples thermo-électriques.

En effet d'après certains auteurs (37, 38), la jonction platine rhodié-platine pur subit une évolution rapide à partir de 1250°C . L'indication fournie par le thermocouple est incertaine lorsqu'on le maintient longtemps au voisinage de 1300 à 1400°C . On explique l'évolution des propriétés thermoélectriques des soudures soumises à de hautes températures par la variation des propriétés physiques des constituants. Celle-ci est consécutive à la diffusion du rhodium à travers la soudure, créant ainsi des f.e.m. parasites surtout si elle est placée dans une région à gradient thermique élevé. Mais le facteur le plus important est l'évaporation des constituants platine et rhodium, qui à 1300°C se fait à des vitesses différentes. Il peut se produire alors un échange de rhodium en phase gazeuse entre les deux fils. Tout ceci a pour conséquence une diminution mesurable de la f.e.m.

(39). Dans nos essais nous avons effectivement constaté une réduction de la f.e.m. après de nombreux essais au delà de 1300°C et la formation de cristaux métalliques sur les surfaces voisines des fils, témoins de l'évaporation et de la recristallisation.

Soudure des fils constituant le thermocouple

La réalisation de la jonction exige de grandes précautions afin que le détecteur conserve une forme cylindrique parfaite et une résistance mécanique convenable attestant de la qualité de la soudure. Elle est réalisée par une soudeuse automatique bout à bout DUPUY : on provoque la fusion des deux extrémités par le passage durant un temps déterminé d'un courant de forte intensité. On consolide la soudure par un léger forgeage. L'obtention d'une soudure correcte nécessite de nombreux essais car il faut régler tension, courant, pression, écartement et durée de la décharge.

Au besoin nous avons retouché les excroissances, renflements des soudures à l'aide de limes de bijoutiers ou de papier de verre très fin. Elles restent suffisamment résistantes car elles ne sont soumises à aucune contrainte dans l'échantillon.

Disposition des couples

La disposition des thermocouples est dictée par les considérations théoriques du chapitre précédent :

- L'axe du cylindre échantillon se confond avec celui du four
- Le plan d'assemblage, section droite du cylindre est de ce fait horizontal, le gradient thermique est théoriquement radial; l'échantillon est donc placé dans la zone la plus favorable.
- Les soudures des thermocouples sont alignées sur un diamètre du cercle, section droite du cylindre; il est difficile de réaliser pratiquement cet alignement mais on suppose l'erreur introduite négligeable.

En partant du centre on trouve successivement (figure 3) :

a - Le thermocouple central (n° 3) : il suit les variations de la température à coeur, dans la zone où théoriquement le gradient thermique est nul.

b - Les deux thermocouples latéraux (N° 2 et 1), montés en opposition; ils donnent une indication sur l'évolution du gradient de la périphérie vers le centre, en appréciant la quantité $(\theta_{2\Delta r} - \theta_{\Delta r})$

Nous avons deux possibilités : disposer les couples latéraux de part et d'autre du couple central, ou d'un même côté. Si les perturbations constatées en surface sont importantes il y a propagation dans toute la masse selon des isothermes qui sont loin d'être des cylindres de révolution coaxiaux parfaits. De plus, à haute température en particulier, toute hétérogénéité se traduit probablement par une dissymétrie thermique. La position des couples latéraux n'est donc pratiquement pas indifférente. Il semble que la disposition unilatérale soit préférable car les effets d'une perturbation localisée se ressentiront sur tous les détecteurs.

Les jonctions de raccordement avec les câbles transmettant les

informations aux appareils de mesure, sont disposées dans une enceinte calorifugée (soudures froides).

Perturbation dues aux couples

Selon les caractéristiques thermiques des constituants du thermocouple, conductivité, diffusivité, capacité calorifique, le fil va : d'une part jouer le rôle d'un court-circuit plus ou moins franc pour les signaux thermiques transmis d'où échauffement anormal et modification de sa réponse (40), d'autre part se présenter comme une discontinuité de matière créant une perturbation dans le champ des températures durant le régime transitoire (41).

A notre échelle il paraît difficile de vouloir chiffrer les erreurs conséquences de ces perturbations car il est impossible de les séparer d'autres erreurs de mesures.

Remarque

Théoriquement les grandeurs θ , $\frac{\partial \theta}{\partial t}$, $\Delta \theta$ doivent être mesurées en un point; l'approximation et les calculs développés au chapitre précédent rendent possible la mesure à l'aide de détecteurs aussi rapprochés les uns des autres que le permet la réalisation pratique. Les écarts de température entre les différents thermocouples sont faibles. Néanmoins à un instant donné, la grandeur $\Delta \theta$, différence des températures θ_1 et θ_2 des deux détecteurs latéraux, correspond à une température θ moyenne de θ_1 et θ_2 ; à cet instant on mesure θ_3 et $\left(\frac{\partial \theta}{\partial t}\right)_3$, différence de θ_1 et θ_2 .

Le calcul théorique nécessite l'utilisation des quantités $\Delta \theta$ et $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ mesurées au même instant, en un même point. Si une transformation localisée en température agit sur ces grandeurs, il faut compenser le décalage existant entre les informations instantanées des détecteurs décalés dans l'espace. On suppose que la perturbation se propage sans modification de forme ce qui autorise de prendre les valeurs de $\Delta \theta$ et $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ correspondant à la même température θ .

Cette correction n'est utilisée que dans certains cas, lorsque la vitesse $\frac{\partial t}{\partial t}$ est faible et que les phénomènes étudiés sont quasiment isothermes. Dans le cas de transformations du second ordre, largement étalées en température, les valeurs maximales de $\Delta \theta$ sont telles qu'il n'est pas nécessaire d'effectuer une telle correction.

B - LE PARAMETRE DE MESURE

Le paramètre de mesure est la force électromotrice développée par la jonction active du détecteur thermo-électrique soumis au flux calorifique transmis par conduction dans l'échantillon. La tension produite est fonction de la température du point, ou de la région de l'échantillon en contact avec la soudure. Mais elle ne varie pas linéairement avec la température. Pour de nombreuses substances thermoélectriques la loi $v(\theta)$ est approximativement parabolique dans certaines limites (42)

$$v = a + b\theta + c\theta^2$$

v est la f.e.m. du thermocouple

θ la température de la jonction de mesure, la jonction de référence étant supposée à 0°C .

a , b , c des coefficients caractéristiques des métaux employés; on les calcule en faisant l'étalonnage du système à différents points fixes (fusion de l'antimoine, de l'argent, de l'or par exemple).

Pour le couple Le Châtelier, dans l'intervalle 630°C - 1063°C on donne la valeur de la température avec une erreur de $0,5^\circ\text{C}$ lorsqu'on utilise la formule $v(\theta)$ ci-dessus (39).

Toutefois il est plus commode et plus précis de se rapporter aux tables de conversion pour thermocouples normalisés (norme AFNOR E. I8009 N.B.S. I951 et de traduire directement les f.e.m. v en température θ en faisant la correction de soudure "dite froide".

Cette opération est possible lorsqu'on mesure une température θ , ou une différence de température $\Delta\theta$ à une température donnée car, outre la correspondance $v \rightarrow \theta$, nous trouvons dans les tables la sensibilité de la jonction à la température, c'est à dire la f.e.m. produite par une élévation de température de 1° , exprimée généralement en microvolts par degré, à une température donnée. On peut ainsi traduire un écart de tension Δv en écart de température $\Delta\theta$.

Nous avons vu, chapitre précédent, qu'il était nécessaire de mesurer la vitesse d'évolution $\frac{\partial\theta}{\partial t}$. A partir de la fonction $v(t)$ un artifice expérimental fournit la dérivée $\frac{\partial v}{\partial t}(t)$ de $v(t)$. On corrige donc $\frac{\partial v}{\partial t}$ pour obtenir le paramètre $\frac{\partial\theta}{\partial t}$, en tenant compte de la variation du pouvoir

thermoélectrique, ou sensibilité à la température. de la jonction en fonction de la température θ correspondant à la tension v de l'instant t

Dans le cas général la température en un point de l'échantillon obéit à l'équation :

$$K \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} = \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} - H(\theta)$$

Avec :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{d\theta}{dv} \cdot \frac{\partial v}{\partial t}$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial r} = \frac{d\theta}{dv} \cdot \frac{\partial v}{\partial r}$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} = \frac{d^2 \theta}{dv^2} \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 + \frac{d\theta}{dv} \cdot \frac{\partial^2 v}{\partial r^2}$$

l'équation devient

$$K \left[\frac{d^2 \theta}{dv^2} \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 + \frac{d\theta}{dv} \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{d\theta}{dv} \frac{\partial v}{\partial r} \right] = \rho c \frac{d\theta}{dv} \frac{\partial v}{\partial t} - H(\theta)$$

ou encore en divisant par $\frac{d\theta}{dv}$ qui se s'annule pas :

$$K \left[\frac{dv}{d\theta} \cdot \frac{d^2 \theta}{dv^2} \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 + \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right] = \rho c \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{dv}{d\theta} H(\theta)$$

On calcule $\frac{dv}{d\theta}$ à chaque température à l'aide des indications des tables de conversion. En prenant l'inverse de $\frac{dv}{d\theta}$ on obtient les valeurs correspondantes de $\frac{d\theta}{dv}$. Ainsi pour le couple platine rhodié 10 % - platine pur :

• $\frac{dv}{d\theta}$ varie de 5,65 à la température ambiante, à 12 $\mu V/^{\circ}C$ à 1300 $^{\circ}C$ (figure 4)

• $\frac{d\theta}{dv}$ varie donc de 0,177 à 0,084 $^{\circ}C/\mu V$

Les variations en sont très lentes, par conséquent $\frac{d^2 \theta}{dv^2}$ est faible. Comme $\frac{dv}{d\theta}$ est très petit la quantité :

$$\frac{dv}{d\theta} \cdot \frac{d^2 \theta}{dv^2} \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2$$

est négligeable.

L'équation générale se réduit alors à :

$$K \left[\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right] = \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{dv}{d\theta} H(\theta)$$

soit :

$$H(\theta) = \frac{d\theta}{dv} \left[-k \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \rho c \frac{\partial v}{\partial t} \right]$$

Nous faisons donc systématiquement la correction due au facteur $\frac{d\theta}{dv}$.

Si $H(\theta) = 0$, la correction n'est plus nécessaire : la diffusivité thermique du matériau considéré s'exprime par :

$$D = \frac{\partial v / \partial t}{\Delta v / (\Delta r)^2}$$

où Δv représente l'écart mesuré par les deux détecteurs montés en opposition.

Cas de la jonction nickel-chrome-nickel allié

Lors des essais préparatoires à basse et moyenne température (jusqu'à 1000° C) nous avons utilisé des thermocouples chromel-alumel d'excellente sensibilité (40 $\mu V/^{\circ}C$) mais beaucoup trop oxydables. Nous avons admis que la loi $v(\theta)$ était linéaire entre 300 et 1100° C; l'erreur introduite par cette approximation est de l'ordre de 1 %. On se borne donc à prendre $\frac{dv}{d\theta}$ constant. L'erreur relative atteint 4 % dans le domaine défini plus haut.

Pour des calculs plus précis, on peut diminuer ces erreurs en prenant une fonction $v = f(\theta)$ plus proche des valeurs expérimentales.

Remarque

La résistivité électrique des matériaux céramiques frittés diminue considérablement à haute température (64). La résistance présentée par les couples thermo-électriques est très faible (de 1 à 5 Ω) et n'est pas court-circuitée par des résistances de l'ordre de 10^3 à $10^5 \Omega$ pour l'alumine au voisinage de 1600° C. Mais les indications de couples différentiels peuvent être perturbées par ces résistances de fuites lorsque l'impédance d'entrée du dispositif de mesure est très grande.

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les caractéristiques essentielles du dispositif expérimental utilisé pour nos recherches sont les suivantes :

- La température maximum du four de chauffage est de 1650°C . La température de consigne est fixée en fonction de la nature des essais à réaliser.

- L'échantillon passe très rapidement, en quelques secondes, de l'atmosphère ambiante à l'enceinte du four. Soumis brutalement à un flux calorifique intense, il subit un choc thermique dont les effets seront fonction de son amplitude, de la durée du transfert de la zone froide à la zone chaude, de la diffusivité thermique du matériau. Pour que les conditions d'échauffement restent semblables, on s'attache à réaliser le mouvement relatif four-échantillon avec toutes les garanties de reproductibilité des manoeuvres (vitesse et position terminales).

- On recueille les informations collectées par les détecteurs ; on les compose et on enregistre les différentes grandeurs nécessaires à la mesure.

Nous allons tout d'abord examiner le matériel utilisé dans les différentes expériences : four, appareillage, porte-échantillon. Dans la seconde partie on se préoccupera du traitement des informations afin de faire une mesure.

A/ 1 - FOUR

Nous avons tout d'abord utilisé un four ADAMEL à résistance de platine pur, type CT1500, de faible encombrement. Selon le constructeur, dans des conditions normales d'emploi, c'est-à-dire disposé horizontalement et les extrémités obturées, la température maximum est de l'ordre de 1500°C . L'enceinte de mesure est constituée d'une gaine en alumine frittée de 36 mm de diamètre. Cette dimension est suffisamment grande pour qu'il existe un gradient thermique appréciable entre la paroi

du corps chauffant et un objet situé sur l'axe du four. Une mesure à l'aide d'un pyromètre optique industriel nous a permis d'évaluer grossièrement un écart de 20 à 30° C entre la paroi du four et l'extrémité d'une tige d'alumine approximativement centrée sur l'axe.

Cette constatation nous a conduit à centrer avec précision l'échantillon dans le corps chauffant.

La mise en régime du four est programmée par un alternostat motorisé délivrant progressivement la tension correspondant au régime d'équilibre désiré (température de consigne). Pour éviter tout incident d'alimentation néfaste à l'élément chauffant, on contrôle la puissance électrique d'alimentation (schéma figure 5) :

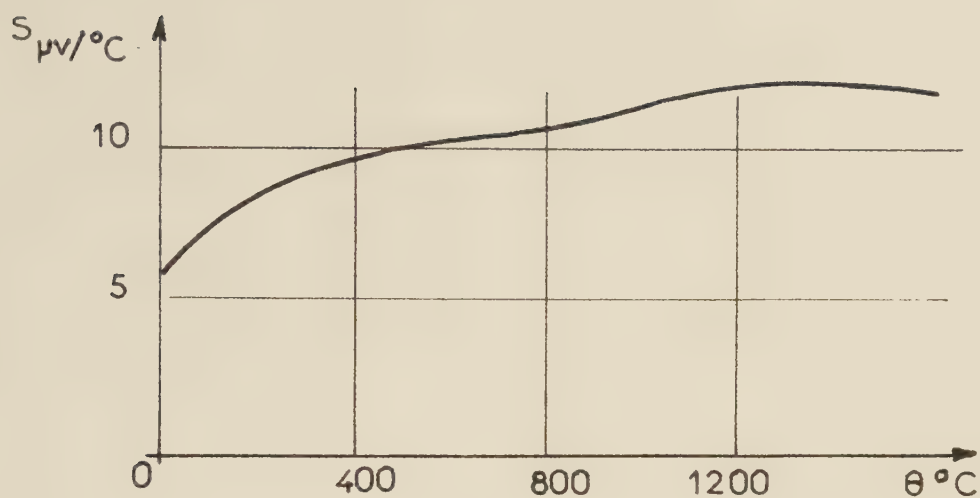
- contacteur-disjoncteur général,
- stabilisateur de tension alternative Philips, type 7776 2 KW.
- contacteur-disjoncteur de l'alternostat.

La température du four, mesurée par un couple platine pur-platine rhodié 10 % (40/100 de mm de diamètre), est enregistrée par un potentiomètre automatique MECI type Speedomax. Le couple, protégé par une gaine bifilaire en alumine pure, plonge dans le four, le long de l'axe de symétrie du système. La gaine est maintenue sur l'obturateur de l'orifice supérieur par du ciment alumineux.

La disposition verticale du four accroît l'importance des courants de convection à l'intérieur de l'enceinte d'expérimentation. Cela limite les performances, en particulier la température maximum d'emploi. Ces courants de convection sont encore favorisés par l'introduction de l'échantillon à travers l'orifice inférieur. Le mouvement relatif four-échantillon provoque une chute de 100 à 150° C de la température mesurée sur l'axe du four. Cet écart, dont l'amplitude est fonction de la masse à échauffer, va mettre un certain temps à disparaître : la stabilisation de la température requiert en général 10 à 15 minutes, durée moyenne de nos expériences.

On ne peut donc pas espérer une grande homogénéité de chauffage. Par ses caractéristiques, dimensions, calorifuge, puissance dissipée, ce type de four semble manquer de réserve thermique pour absorber les à-coups de notre méthode de mesure.

D'autre part, nous avons déjà relevé le fait que l'étude de l'oxyde de béryllium irradié nécessite l'obtention de renseignements utilisables



Sensibilité du couple PtRh - Pt

FIGURE 4

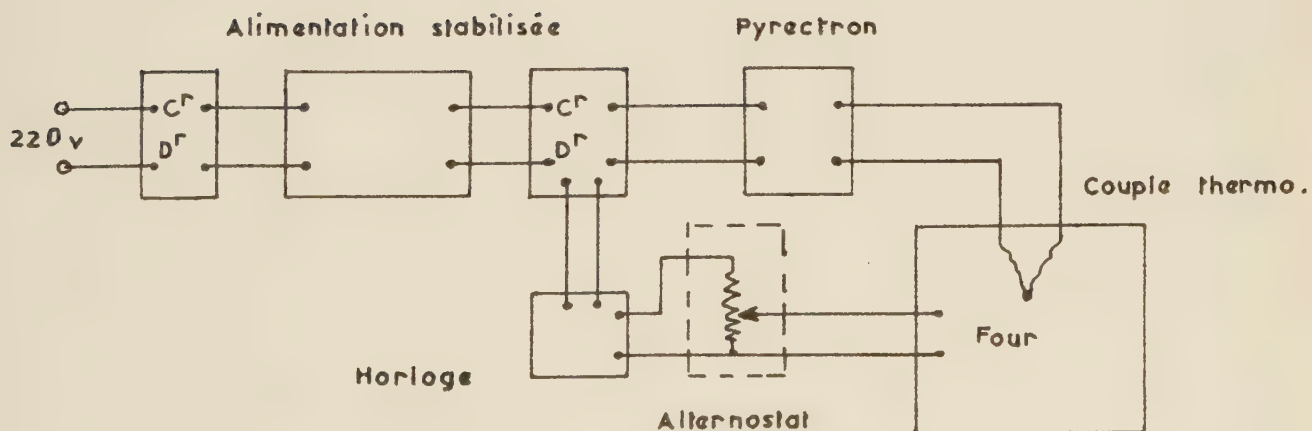


FIGURE 5 : Alimentation du four

jusqu'à 1500° C, limite supérieure pratiquement jamais atteinte par le four. Comme en fin de régime transitoire les variations des grandeurs de mesure sont très lentes, la méthode ne conservera une certaine sensibilité qu'au prix d'une élévation de la température maximum d'emploi du four.

Ainsi nous avons fait construire par l'atelier DANOU un four à résistance de platine rhodié 22 %, type A 76 spécial, 2 KW, s'adaptant au berceau du dispositif, (mêmes dimensions que le four ADAMEL). Il est possible d'atteindre 1700° C sur paroi, donc 1650° C au centre du tube corps chauffant dont le diamètre a été porté à 55 mm afin de limiter les effets d'un léger décentrage.

La réserve thermique de l'ensemble semble plus importante (meilleur calorifuge). La répartition des températures est plus homogène et l'introduction de l'échantillon perturbe beaucoup moins le régime du four (chute de 30 à 60° C).

Mais il présente un inconvénient : l'enroulement chauffant affleure la surface de l'enceinte. Le facteur d'émission du pisé composant le moufle est différent de celui du platine, il s'ensuit des inégalités de chauffage au niveau de la résistance.

Le principe de l'alimentation électrique et de la programmation reste le même que précédemment. Le four peut consommer une puissance de 2 KW, pour une tension maximum de 120 volts.

2 - Le four étant disposé verticalement pour simplifier les montages, l'introduction de l'échantillon peut s'effectuer suivant deux principes :

- le four est fixe, l'échantillon seul se déplace,
- le four est mobile, l'échantillon est alors fixe.

Nous avons réalisé les deux montages correspondants et les avons utilisés.

Avant d'en faire la description, il est bon de préciser que la réalisation des montages a été conduite en fonction du fait que l'on travaille à haute température. Certaines pièces sont directement soumises au rayonnement thermique du four. D'autres s'échauffent par conduction. De plus le porte-échantillon doit subir sans dommage la répétition de chocs thermiques consécutifs au passage brutal de 25° C à 1400 ou 1500° C

en quelques minutes, voire quelques secondes selon l'importance de l'ensemble. Le choix des matériaux utilisables est considérablement restreint.

Les pièces portées à des températures supérieures à 800°C sont en oxydes réfractaires : alumine pure frittée ou alumine alliée ; on utilise en particulier l'alumine dite "thermochoc" (Desmarquest) résistant particulièrement bien au choc thermique. A ce propos, nous n'avons pratiquement pas constaté de détérioration des éléments en alumine pure qualité AF de Desmarquest ou Al_2O_3 de Degussa.

L'assemblage de ces éléments, les joints, certains travaux de finition sont exécutés à l'aide de ciments spéciaux alumineux : Norton type RA 10 098, résistant à 1500°C , gros grains, Degussa réf. 50 093, résistant à 1700°C , de granulométrie très fine, pour les travaux minutieux.

Les parties inférieures soumises indirectement au rayonnement sont en acier réfractaire NS30 ou nichral D.

Ayant imposé des dimensions réduites au constructeur, l'enveloppe externe du four atteint 150 à 200°C . Les éléments du châssis en contact avec le four (berceau) doivent être susceptibles de résister longtemps et de conserver leur tenue mécanique. On protège les pièces les plus exposées à l'aide de plaques et de rubans d'amiante. Nous en avons contrôlé les températures aux craies fusibles "Thermochrom".

a/ Montage four fixe

Le four est fixé sur un châssis (photo 6). Le dispositif d'introduction de l'échantillon est composé d'un chariot mobile dont le mouvement est guidé par deux colonnes rectifiées sur lesquelles il glisse sans frotter, par l'intermédiaire de roulements à billes montés à 90° sur le corps du porte-échantillon. L'entraînement est assuré par un moteur assujéti au tambour sur lequel sont enroulés les câbles de traction, eux-mêmes amarrés aux plateaux du corps mobile.

Différents réglages permettent de fixer avec précision la position de l'échantillon dans le four, de le centrer, de modifier la vitesse d'introduction, donc l'intensité du choc thermique et par conséquent la vitesse de chauffage.

Nous avons très rapidement constaté que la mise en mouvement de l'ensemble provoque des fluctuations des contacts entre pièces voisines :

FIGURE 6 : four fixe

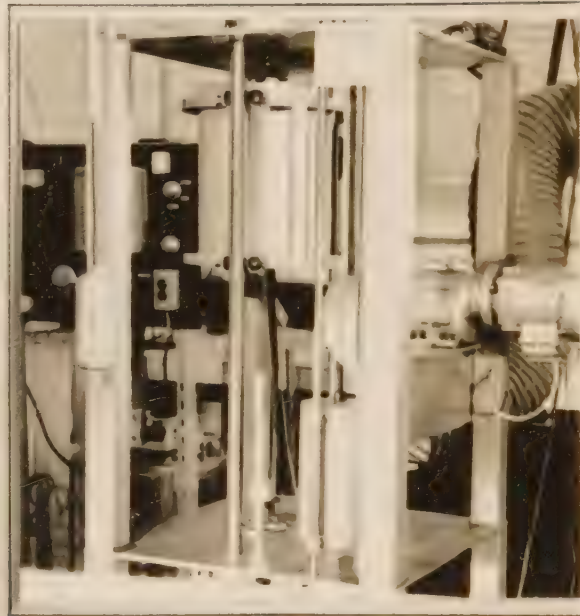
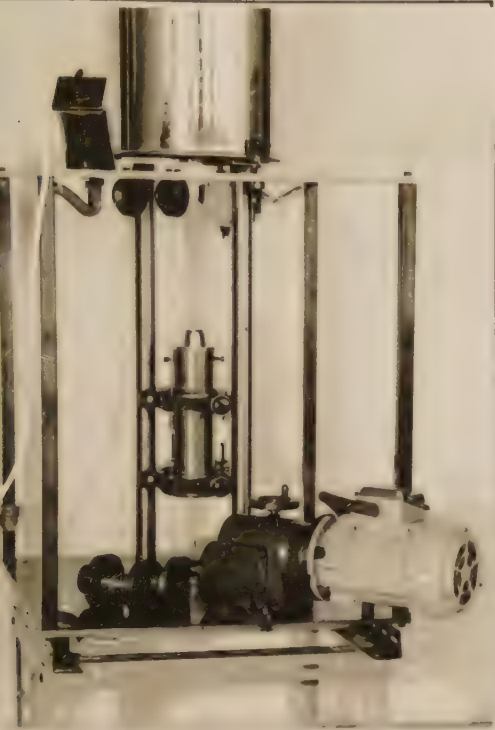
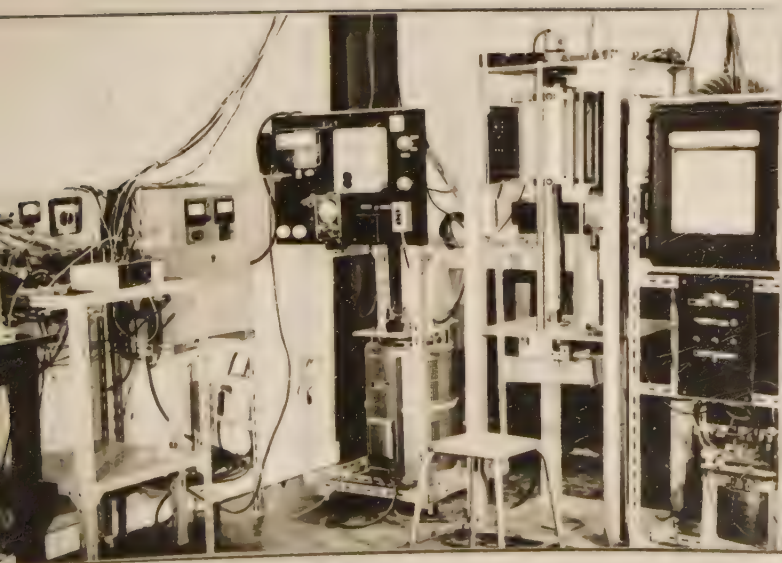


FIGURE 7 :
four mobile



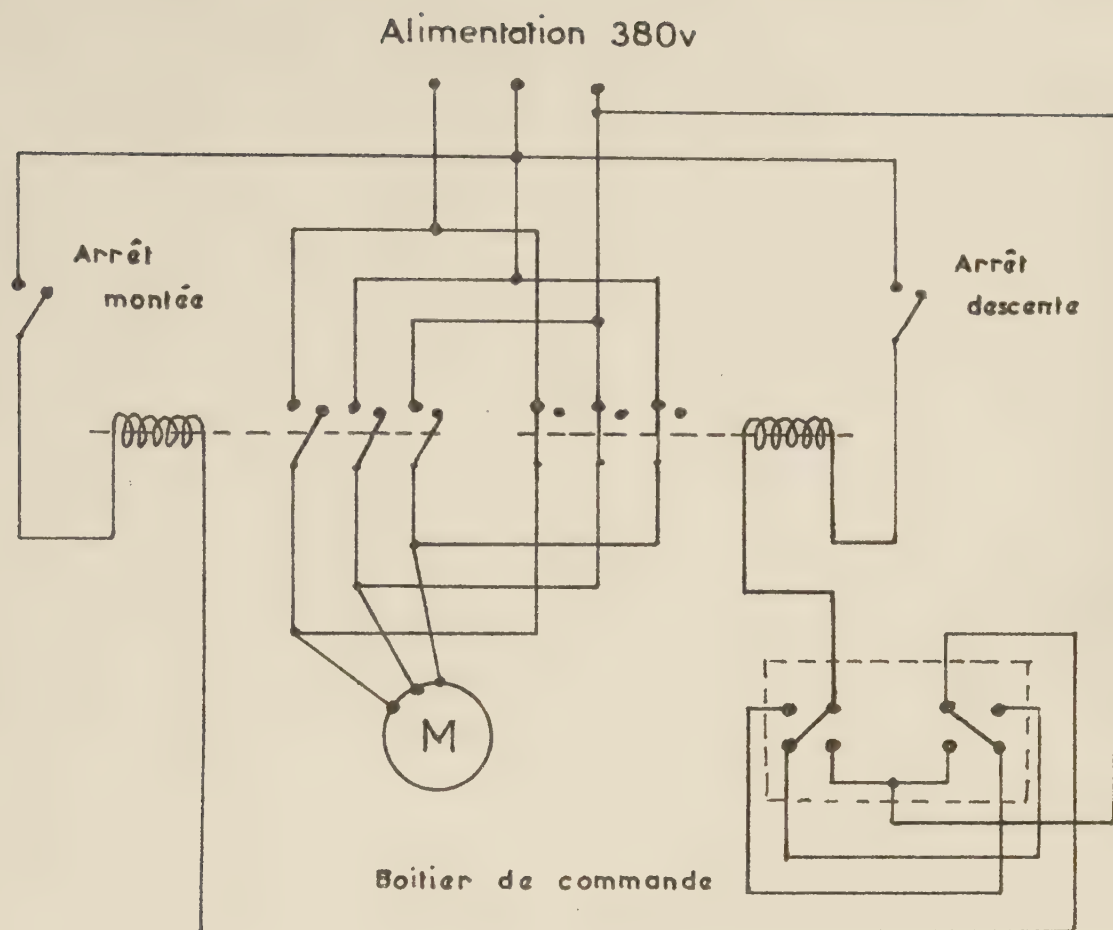


FIGURE 8

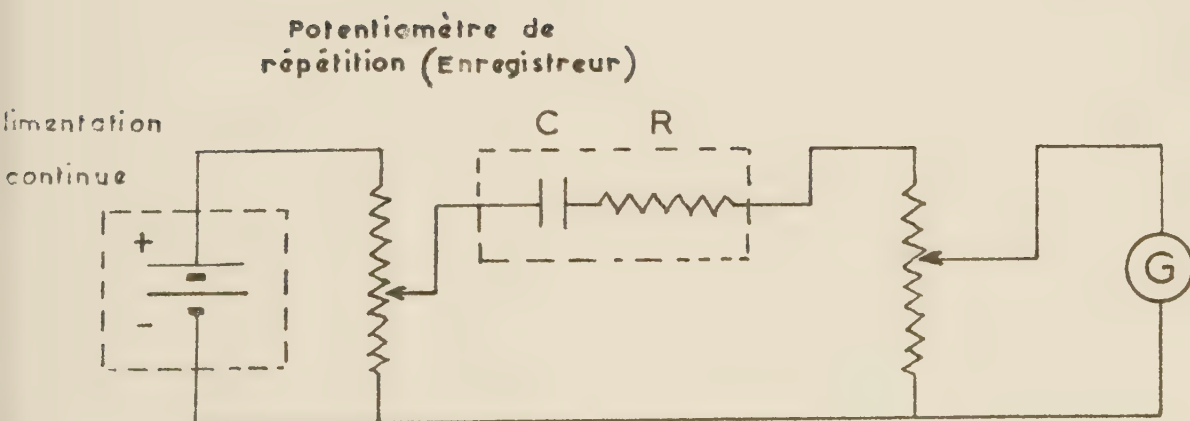


FIGURE 9

détecteurs - échantillon, pastille supérieure - pastille inférieure de l'échantillon, détecteurs - gaines de protection.

Ces perturbations aléatoires conduisent à des résultats discutables, incohérents et non reproductibles.

Ce fait est encore aggravé par le problème des dilatations relatives d'éléments qui possèdent des coefficients de dilatation différents. Il est pratiquement impossible de maintenir parfaitement les contacts.

Cet inconvénient s'est révélé si grave qu'il nous a fallu envisager un montage où l'échantillon demeure fixe.

b/ Montage four mobile

Pour déplacer rapidement le four, nous avons réalisé un montage volumineux en fonction de ses dimensions ($\varnothing$ 250 mm, hauteur 320 mm) et de son poids (30 kg) reposant sur un châssis rigide comportant trois plateaux (photo figure 7).

Le four se meut entre les deux plateaux supérieurs ; il est maintenu solidement dans un berceau par deux brides garnies intérieurement de joints en "viton", matière plastique synthétique résistant à des températures de l'ordre de 250° C. Des roulements à billes disposés à 90° sur les brides de fixation du four réalisent le guidage de l'ensemble mobile aux cours des déplacements le long de deux colonnes cylindriques rectifiées.

Une crémaillère solidaire du chariot mobile transmet les mouvements de l'organe moteur. On supprime les à-coups en amortissant les démarrages et les arrêts par l'interposition, entre le réducteur mécanique F.U. du moteur électrique et la crémaillère, d'un coupleur élastique d'entraînement de skooter (VESPA) (figure 7).

On commande l'ensemble par boutons poussoirs et relais selon le schéma reproduit figure 8 ; on obtient l'arrêt position haute ou basse à l'aide des contacts fin de course réglables, ce qui permet la localisation précise de l'échantillon dans le four. Il est préférable de retrouver, d'un essai à l'autre, les mêmes conditions d'échauffement ; toutefois ce n'est pas primordial car si chacun des enregistrements est modifié le résultat de la mesure n'en est pas affecté . Nous n'avons donc pas jugé utile de nous attarder sur la reproductibilité des manoeuvres.

La comparaison des deux montages montre que le second présente des avantages certains :

- démontage facile du porte-échantillon en vue de toute modification, changement de couple ou d'échantillon,
- suppression de toutes vibrations mécaniques de l'échantillon qui compromettent les contacts thermiques et nuisent à la rigidité de l'ensemble ; il s'ensuit une meilleure reproductibilité des résultats

3 - LE PORTE ECHANTILLON

Nous avons réalisé de nombreux porte-échantillons différents en fonction de la méthode utilisée : analyse thermique et analyse thermique différentielle de systèmes en évolution rapide, analyse calorimétrique, et en fonction du principe de l'introduction de l'échantillon : four fixe, four mobile.

Le porte-échantillon est bâti autour de deux gaines quadrifilaires en alumine frittée $\varnothing$ 4 mm dont le rôle est de protéger efficacement les fils des thermocouples et de servir de base au support proprement dit. Ces gaines sont :

a soit maintenues dans un tube en alumine thermochoc $\varnothing$ 28 mm rempli de poudre d'alumine (figure 10),

b soit glissées séparément dans des gaines d'alumine frittée $\varnothing$ 12 mm (figure 11), elles-mêmes placées quelquefois dans une gaine en alumine thermochoc ($\varnothing$ 28 mm).

c soit laissées découvertes, mais maintenues à l'aide d'entourtoises d'alumine et de platine (figure 13).

Sur cet ensemble est disposé un petit plateau support de l'échantillon, taillé dans un bloc d'alumine de manière à s'adapter aux gaines quadrifilaires montage c. L'échantillon repose directement sur une base faite en ciment réfractaire dans les cas b, a.

Un étrier constitué de deux brides et de deux tiges filetées (figure 13) en nichral D pour les essais à moyenne température, assure le maintien de l'échantillon et la pression des deux pastilles l'une sur l'autre. A haute température nous utilisons un étrier en alumine frittée maintenu par un câble de platine rhodié 10 % de 50/100 de mm de diamètre, dont la tension est réalisée par deux ressorts amarrés au plateau.

Porte-échantillons

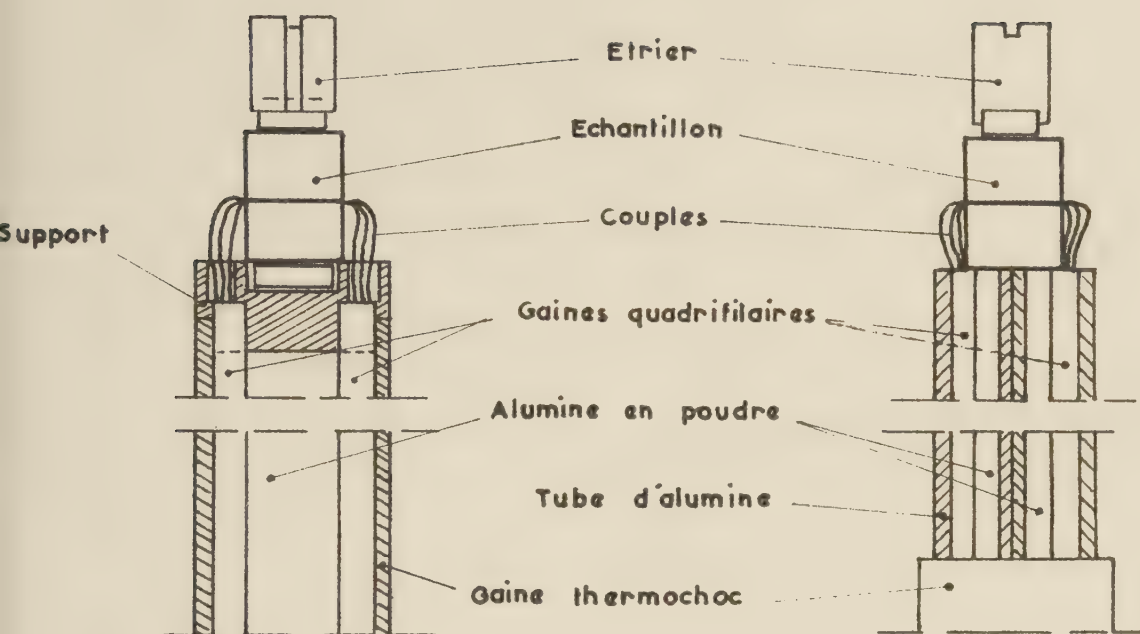


FIGURE 10

FIGURE 11

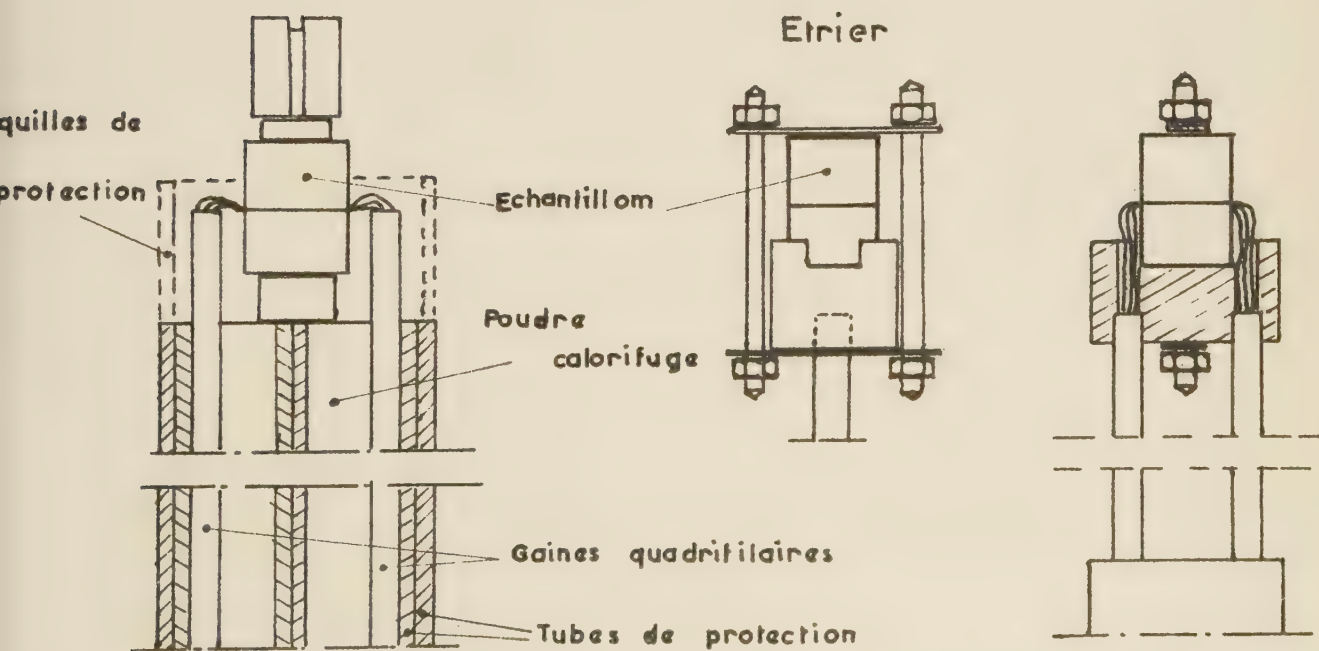


FIGURE 12

FIGURE 13

inférieur du châssis.

Au cours de nos manipulations successives nous avons apprécié les possibilités de ces montages. La qualité des informations transmises par les thermocouples est essentiellement fonction des possibilités de protection des couples du rayonnement calorifique direct et de leur calorifugeage. L'importance de ce problème a été constaté par de nombreux auteurs, surtout à haute température (28). Nous avons recherché le montage qui offre le plus de garanties : il est dérivé du modèle b ; les gaines montent au niveau du plan d'assemblage ; les tubes de protection sont en alumine thermochoc (voir figure 12).

La jonction entre thermocouples et câbles de liaison se fait sous le plateau inférieur, support du porte-échantillon qui joue le rôle d'écran thermique vis à vis de la plaque à bornes que l'on place néanmoins dans une enceinte calorifugée à l'aide de vermiculite.

Il est bien entendu que le porte-échantillon doit être centré et localisé avec précision dans le four au cours et à la fin des mouvements, afin de pouvoir centrer et localiser l'échantillon lui-même.

B/ L'ENREGISTREMENT ET LA MESURE

1. Dispositif d'enregistrement

La méthode de mesure impose l'enregistrement simultané des trois quantités nécessaires au calcul du coefficient de diffusivité thermique d'un matériau ou à l'évaluation instantanée des énergies mises en jeu au cours d'une transformation. Les phénomènes étudiés étant de relativement faible importance, il est primordial de disposer de matériel d'enregistrement précis, sensible, dénué de tout parasite qui fausserait la mesure en masquant les effets de faible niveau.

Nous allons décrire successivement les chaînes de mesures utilisées à l'enregistrement en fonction du temps des trois grandeurs : température $\theta(t)$, vitesse d'évolution thermique $\frac{\partial \theta}{\partial t}(t)$, écart de température $\Delta \theta(t)$. Nous préciserons les conditions d'enregistrement dégageant ainsi les limites de nos dispositifs.

a Enregistrement de la grandeur fonction de $\theta(t)$.

On prélève une fraction de f.e.m. délivrée par le couple thermoélectrique central, à l'aide d'un diviseur potentiométrique. On l'applique à un galvanomètre KIPP type A 23 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- temps de réponse : 0,25 s.
- sensibilité : 38 à 22,5 . 10^{-9} A / mm à 1 m.
- résistance interne : 35 Ω .
- résistance extérieure : 60 Ω .

Remarque:

Afin de limiter l'erreur de non linéarité on a toujours intérêt à travailler au voisinage de la position d'équilibre du cadre. On choisit la résistance du circuit extérieur de l'ordre de 0,65 fois la résistance critique pour améliorer la réponse en fréquence et la sensibilité en tension du galvanomètre.

Un suiveur de spot à cellule photo-électrique "SEFRAM" type photodyne enregistre les déplacements du spot lumineux conséquence des rotations du miroir du galvanomètre. Cela ne présente aucune difficulté particulière sinon l'adaptation de la chaîne de mesure à la grandeur à

enregistrer.

b Enregistrement de la grandeur fonction de $\Delta\theta(t)$

Il exige plus de précautions, car l'amplitude de ce signal différentiel est toujours inférieure à $300 \mu V$ pour les matériaux étudiés. Il est donc nécessaire de limiter au maximum toutes les sources de parasites. On élimine par exemple la composante du secteur 50 c/s à l'aide d'un filtre passe-bas. On évite toute induction en réalisant les liaisons entre couples et galvanomètre par des câbles blindés, type fil téléphonique avec blindage à la masse.

Nous avons éprouvé plusieurs dispositifs :

- Mesure galvanométrique classique : galvanomètre A23 associé à un suiveur de spot Sefram. La sensibilité du dispositif reste insuffisante malgré l'augmentation de la distance galvanomètre-enregistreur, et la diminution de la résistance extérieure afin de réduire la division de la tension disponible. Cette solution adoptée lors des essais préliminaires a été abandonnée.

- Utilisation de l'enregistreur à galvanomètre incorporé "Micrograph KIPP" : très simple d'emploi, il permet une lecture directe de l'amplitude du phénomène (gammes 50, 100, 250 microvolts). Le galvanomètre présente l'avantage d'être toujours au voisinage de sa position d'équilibre car c'est un appareil de zéro. Par contre il est très sensible aux ébranlements, vibrations ou autres perturbations extérieures mécaniques ou électriques. On le dispose sur un socle antivibratoire sans pour autant faire disparaître complètement les fluctuations incontrôlables.

- On porte la f.e.m. différentielle à un niveau suffisant pour attaquer le galvanomètre A23 dans de bonnes conditions. On utilise un préamplificateur continu à chopper mécanique, Leeds et Northrup type 900. Il porte un signal de $50 \mu V$ à 1 mV avec un bruit de fond de $2 \mu V$ et une dérive de $2 \mu V$ sur 24 H. Nos expériences ne durant que 10 à 15 minutes, on le considère comme stable. Il permet d'autre part l'étalonnage des amplitudes à l'aide de son indicateur.

C'est cette solution qui nous semble la plus sûre et la plus souple d'emploi. Un suiveur de spot enregistre les déplacements du spot lumineux qui tombe sur le miroir du galvanomètre. Nous avons atteint la

sensibilité de $0,07 \mu\text{V}/\text{mm}$ (distance galvanomètre-photodyne : 2 mètres), soit de $0,005^\circ \text{C}/\text{mm}$ à $0,01^\circ \text{C}/\text{mm}$ selon la température de mesure.

c Enregistrement de la grandeur fonction de la dérivée $\frac{\partial \theta}{\partial t} (t)$

L'obtention d'une dérivée valable pose un problème très délicat car le phénomène est lentement variable avec une pseudo-période que l'on peut évaluer en moyenne à 5 à 8 minutes selon les vitesses d'échauffement, durée du passage de 0 à 90 % de la température maximum.

Nous avons tout d'abord utilisé le bobinage tachymétrique du suiveur de spot enregistrant l'évolution de $\theta (t)$; il délivre une tension proportionnelle à la vitesse de déplacement du chariot, donc proportionnelle à la dérivée de la f.e.m. Mais le passage des balais de la dynamo sur le collecteur produit des oscillations parasites inacceptables.

Pour limiter ces fluctuations nous avons cherché à filtrer, filtre de type L - C, la tension issue du bobinage tachymétrique, puis à amortir le galvanomètre de mesure, et à employer différents modèles à temps de réponse élevé : type Mall 0,25 s, Zernike 3,5 s, A 54 KIPP à double cadre 9 s de période. Nous courons alors le risque d'amortir complètement les variations du signal dérivée. Cette méthode est recommandée pour des variations beaucoup plus rapides (43).

Un autre procédé consiste à dériver directement (figure 9) la tension variable issue du potentiomètre de répétition du suiveur de spot enregistrant $\theta (t)$. La tension continue d'alimentation du potentiomètre est délivrée par une alimentation stabilisée FONTAINE 0-50 volts. L'organisateur dérivateur est un circuit RC convenablement calibré en fonction de la pseudo-période du phénomène et de la nécessité de ne pas trop amortir le signal ; il faut conserver un niveau suffisant au signal dérivé et ne pas trop le déformer. Nous avons étudié la dérivation d'un signal triangulaire (générateur T.B.F. C.R.C.) de 3,5 minutes de période en fonction du couple R-C. Nous avons finalement choisi

$$R = 1 \text{ M}\Omega$$

$$C = 2,2 \mu\text{F}$$

La tension dérivée, convenablement calibrée par un diviseur de tension, attaque un galvanomètre Sefram T10 à source lumineuse incorporée, dont les caractéristiques sont :



FIGURE 14

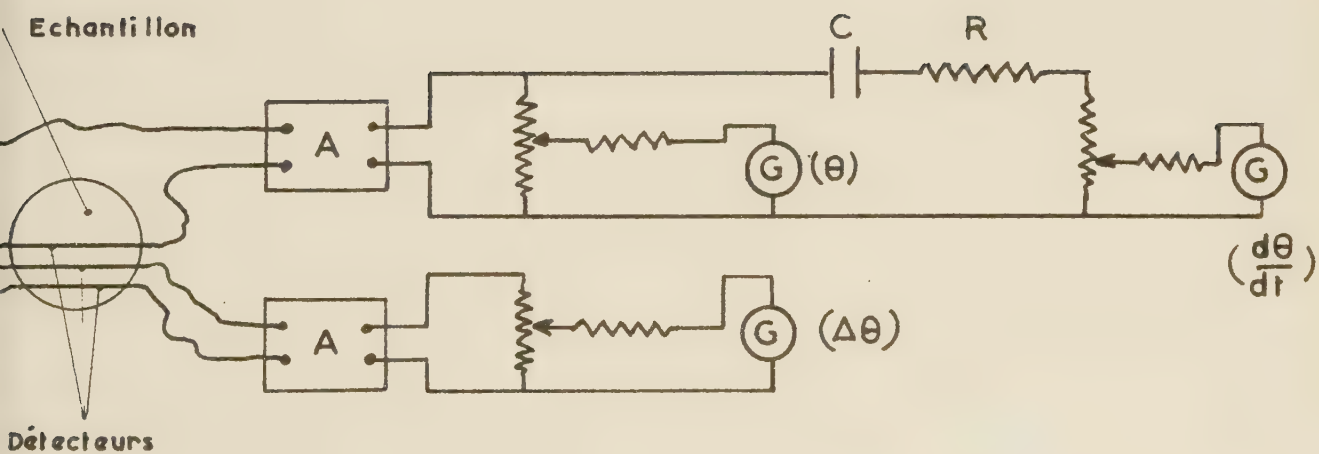


FIGURE 15 : Le dispositif de mesure

- temps de réponse 2,3 s,
- sensibilité $4 \cdot 10^{-9}$ A/mm à 1 m,
- résistance interne 45Ω ,
- résistance extérieure critique 470Ω .

Cette méthode ne nous donne que partiellement satisfaction car le détail de l'enregistrement révèle une imperfection gênante : on observe des fluctuations en dents de scie de périodes variables, aléatoires, dont l'amplitude peut devenir dans certains cas de l'ordre de grandeur du signal dérivée.

On explique l'apparition de ces parasites par le déplacement saccadé du chariot du suiveur de spot enregistrant $\theta(t)$; ces irrégularités de mouvement sont la conséquence de la diminution de la sensibilité de la cellule photo-électrique, d'un mauvais réglage du spot lumineux. Mais l'origine des à-coups réside aussi dans le déplacement du contact mobile du potentiomètre de répétition : passage d'une spire à la suivante, frottements mécaniques, modification de la résistance de passage.

Nous avons cherché à remédier à ces inconvénients en prenant de grandes précautions : support antivibratoire monobloc (photo figure 14), propreté de toutes les parties mobiles et des bandes de roulement, changement de potentiomètre de répétition avec multiplication du nombre des spires par deux. Mais les améliorations apportées ne sont pas suffisantes.

La dernière solution envisagée supprime ces imperfections. On utilise la tension du couple détecteur de θ , à la fois pour l'enregistrement de θ et pour celui de la dérivée $\frac{d\theta}{dt}$. La f.e.m. est appliquée, schéma figure 15, à un amplificateur continu à chopper SOLARTRON type AA900 dont les $5\mu V$ de bruit sont négligeables devant le signal d'entrée (entre 10 et 15 mV) et qui délivre 35 volts sous 1000Ω .

Le signal de sortie est :

- d'une part, après réduction de son amplitude, injecté sur le cadre d'un galvanomètre A 23.

- d'autre part directement dérivé par le circuit R-C précédemment défini et enregistré pareillement (galvanomètre T10).

On constate une très nette amélioration des enregistrements. L'amplitude des fluctuations est de 2 % au début pour atteindre 10 % à la fin. Toutefois il est nécessaire d'attendre que l'amplificateur soit à

son régime d'équilibre pour que le bruit de fond soit réduit (il faut attendre 2 heures environ). On arrive ainsi à diminuer encore les oscillations d'autant mieux que le signal injecté à l'amplificateur est plus élevé, donc le signal de sortie plus élevé (le gain maximum étant de 2000).

Chacun des suiveurs de spot est équipé d'un dispositif marqué de "top" de synchronisation commandé par un doseur cyclique CROUZET qui enclanche ou déclanche un relai multipôles dont les contacts sont reliés aux circuits "top" des suiveurs de spot. On règle le doseur pour avoir une impulsion toutes les 15 secondes.

2. Etude des enregistrements.

Précisons tout d'abord que de nombreuses causes peuvent venir perturber les enregistrements :

- déroulement discontinu ou saccadé du papier des enregistreurs,
- ébranlement, vibrations des supports d'appareils,
- évolution de la sensibilité des cellules photoélectriques différentielles des suiveurs de spot,
- flux de lumière parasite,
- incidents mécaniques, glissement, frottement.

Dans la plupart des cas on remédie facilement à ces défauts courants. Aussi dans l'examen des trois sortes d'enregistrements types, obtenus dans le cas simple d'un essai de détermination de la diffusivité thermique d'un matériau, nous ne tiendrons compte que de ce qui se rapporte au phénomène d'échauffement de l'échantillon. Nous pourrions ainsi dégager les imperfections de notre méthode de mesure.

a . Température $\theta = f(t)$

C'est la courbe d'échauffement d'un corps soumis brutalement à un flux calorifique intense (figure 16). Elle présente une amorce curviligne correspondant au transit du four et à l'établissement de l'échange entre moufle et échantillon ; puis on relève une zone de croissance rectiligne jusqu'à environ 60 à 75 % de la température maximum ; enfin, la température se ralentit progressivement jusqu'à une valeur asymptotique vers laquelle elle converge très lentement.

Nous avons fait ressortir au chapitre I la difficulté présente

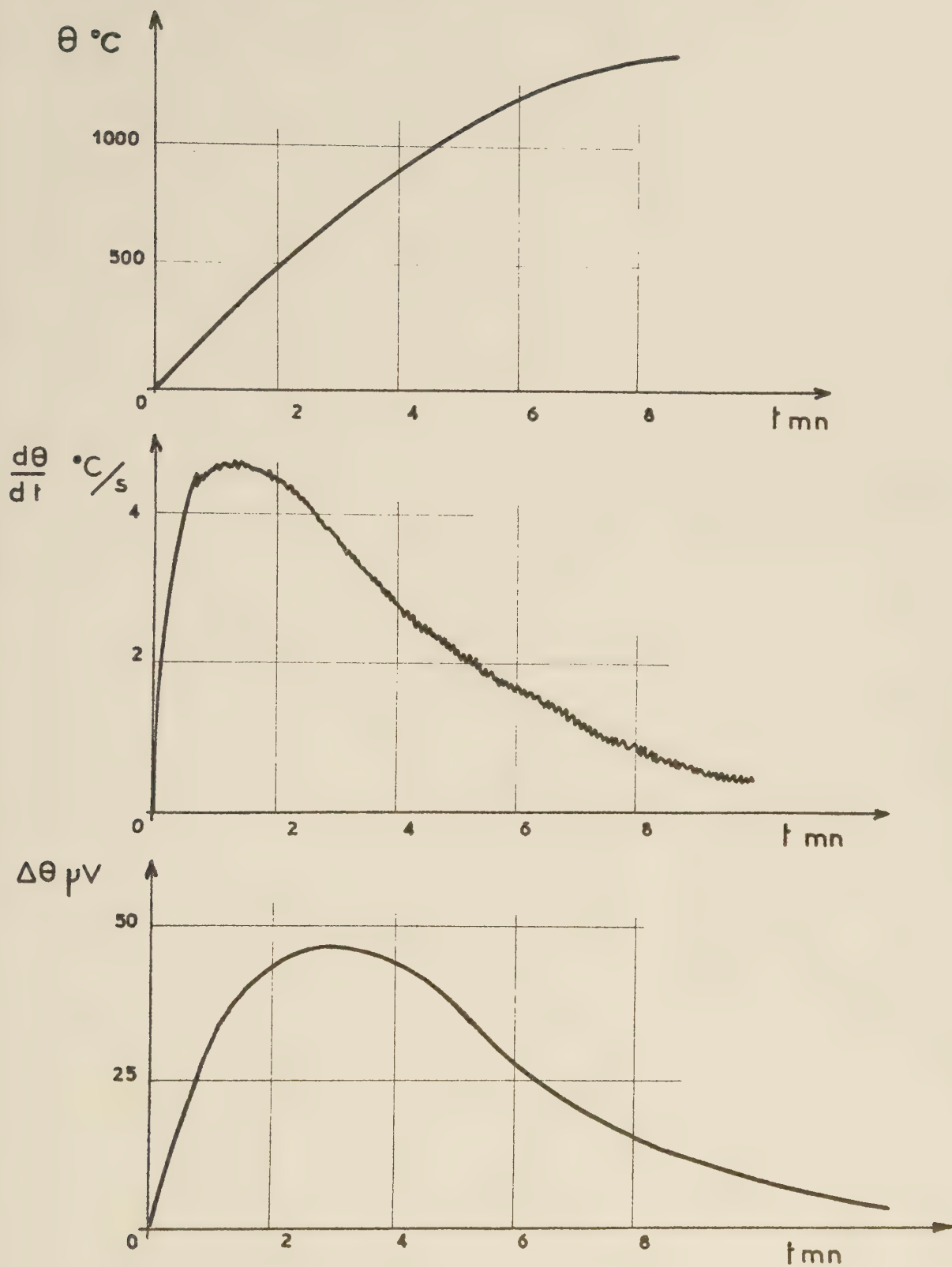


FIGURE 16 : Les enregistrements

tée par le calcul théorique des valeurs de la fonction $\theta(t)$. Il n'est possible que dans le cas où l'on fait des hypothèses simplificatrices, en particulier en considérant le flux calorifique F_o constant. Cette approximation est valable sur un certain domaine. En effet appelons T_s la température de la surface de l'échantillon, T_o celle de la paroi du corps chauffant, supposée uniforme, α_e et α_f les valeurs moyennes des facteurs totaux d'absorption de l'échantillon et du four. On suppose que le four et l'échantillon rayonnent selon la loi de Lambert. Si on ne considère que les flux d'énergie rayonnante échangés entre les deux surfaces, ce qui est logique puisque l'échantillon est régulièrement concave (donc suppression de toute possibilité de rayonnement sur lui-même), le bilan selon (44) conduit au flux calorifique échangé F_o :

$$F_o = \frac{\alpha_e \cdot \alpha_f}{\alpha_e + \alpha_f - \alpha_e \alpha_f} \cdot \frac{G\sigma}{\pi} (T_o^4 - T_s^4)$$

formule dans laquelle :

G est le facteur géométrique du système four-échantillon

σ le coefficient de Stéfàn .

Le coefficient

$$\frac{\alpha_e \cdot \alpha_f}{\alpha_e + \alpha_f - \alpha_e \alpha_f}$$

peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\alpha_e \alpha_f}{1 - (1 - \alpha_e)(1 - \alpha_f)}$$

ce qui montre que si $\alpha_f = 1$ il se réduit à α_e .

Par conséquent, comme dans le cas présent la longueur du four est grande devant le diamètre du four obturé à sa partie supérieure, le moufle peut être considéré comme un corps noir : $\alpha_f = 1$ d'où :

$$F_o = \alpha_e \cdot \frac{G\sigma}{\pi} (T_o^4 - T_s^4)$$

L'écart, entre la valeur théorique de F_o et la valeur réduite

$$F_o = \alpha_e \cdot \frac{G\sigma}{\pi} T_o^4 ,$$

calculé pour

$$T_o = 1800^\circ \text{ K } (1527^\circ \text{ C})$$

$$T_s = 1068^\circ \text{ K } (725^\circ \text{ C})$$

est de 8 % environ la valeur théorique de F_0 .

L'erreur que l'on fait en négligeant le terme en T_s^4 pour re-
applicables les résultats théoriques de Carslaw et Jaeger, est de l'ordre
de grandeur de l'imprécision introduite par le choix des valeurs de α_e ,
que la littérature n'indique pas avec une précision supérieure à 20 %
et qui sont essentiellement fonction du matériau, de son état de surface

On considère donc le flux F_0 constant entre la température
ambiante et 800° C. Il est possible de le calculer pour des températures
supérieures à cette limite à condition de connaître les valeurs de α_e à
ces températures.

Appliquons les résultats cités chapitre I pour un point situ
au centre de l'échantillon :

$$\frac{r}{R} = 0$$

Sur l'abaque indiquée, avec $\frac{D}{R^2} t \rightarrow \infty$ on relève :

$$\frac{K\theta}{RF_0} - \frac{2Dt}{R^2} = 0,25$$

La loi d'échauffement $\theta(t)$ est alors

$$\theta = -0,25 \frac{RF_0}{K} + 2 \frac{F_0}{\rho c R} . t$$

- Cas de l'alumine

Les caractéristiques de l'échantillon sont les suivantes :

- . diamètre : $\varnothing = 1,2$ cm, $R = 0,6$ cm.
- . masse spécifique : $\rho = 3,8$ g/cm³.
- . chaleur spécifique, valeur moyenne entre 0 et 1000° K (11 e

12) :

$$C = 0,26 \text{ cal/g} - ^\circ\text{C}$$

- . conductibilité thermique, valeur moyenne entre 0 et 1000° K

(34) :

$$k = 0,055 \text{ cal/}^\circ\text{C.cm.sec.}$$

- . facteur d'absorption α_e

Nous avons relevé les valeurs de ξ_t données par W.W. COBLENTZ (1913), K. HILD (1932), J.E. BACON (1951), PIRANI (1939), R.H. HEILMAN (1935), KINGERY, OLSON-MORRIS, D.G. MOORE (1960) concernant diverses variétés d'alumine pure frittée, ou de réfractaire d'alumine. A partir de la moyenne de ces résultats nous avons tracé la courbe représentative des variations de ξ_t en fonction de la température (figure 17). La valeur moyenne du facteur d'absorption entre 0 et 1000° K est alors :

$$\xi_t = \alpha_e \simeq 0,50$$

Pour simplifier le calcul de F_o on ne considère que la fraction du flux incident absorbée par unité de surface :

$$F_o = \alpha_e \cdot \sigma \cdot T_o^4$$

$$\text{Avec } \sigma = 1,35 \cdot 10^{-12} \text{ unités C.G.S.}$$

$$T_o = 1700^\circ \text{ K}$$

$$F_o = 5,47 \text{ cal/}^{\circ}\text{cm}^2$$

D'où :

$$\theta = -14,9 + 18,4 \text{ t}$$

c'est-à-dire environ :

$$\theta = -15 + 18 \text{ t}$$

Expérimentalement sur le thermogramme θ (t) de l'essai 811 on relève :

$$\theta = -\xi + 12 \text{ t}$$

On constate donc un écart de 30 % entre les deux expressions. Il est imputable à l'approximation des formules de calcul de F_o puis de θ , et également à l'imprécision sur les coefficients caractéristiques du matériau.

- Cas de l'oxyde de béryllium :

Les caractéristiques de l'échantillon sont les suivantes :

. diamètre : $\phi = 1,2 \text{ cm}$, $R = 0,6 \text{ cm}$

. masse spécifique : $\rho = 2,83$

. chaleur spécifique, valeur moyenne donnée par la notice technique Pechiney concernant l'oxyde de béryllium de pureté nucléaire (45)
 $C = 0,45 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$.

. conductivité calorifique, valeur moyenne entre 0 et 1000° K
 (34) : $k = 0,1 \text{ cal /}^\circ\text{C.cm.sec}$

. facteur d'absorption α_e : selon le même principe que pour l'alumine, à l'aide des valeurs de MORRIS (1957) et de SEIFERT (1948), on trace la courbe de variation du coefficient d'émission ϵ_T , avec la température (figure 17). La valeur moyenne de ϵ_T , donc de α_e , entre 0 et 1000° K , est voisine de 0,8 pour un échantillon noir ($\rho = 3 \text{ g/cm}^3$, fritté sous charge) et de 0,3 pour un échantillon blanc (fritté naturel).

Pour un échantillon fritté naturel on a :

$$F_0 = 3,28 \text{ cal/s-cm}^2$$

D'où l'expression de θ :

$$\theta = - 4,9 + 8,1 t$$

Le thermogramme $\theta(t)$ de l'essai 831 obéit à l'équation :

$$\theta = \xi + 8,8 t$$

Les deux expressions de θ correspondent beaucoup mieux que pour l'alumine. On doit remarquer que pour l'essai 831 le four est à environ 1480° C ce qui est plus proche de la température utilisée pour calculer F_0 (1523° C) que dans le cas de Al_2O_3 .

b. Dérivée $\frac{\partial \theta}{\partial t} = f(t)$

Au début de ce chapitre nous avons fait état des difficultés rencontrées pour obtenir un signal dérivée de la grandeur fonction de θ (affranchi, d'oscillations et de pics parasites. Bien que l'on se soit placé dans le cas où $R \gg \frac{1}{C\omega}$, le procédé de dérivation électrique est approximatif. La grandeur enregistrée rend compte de l'allure de la variation de $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ (figure 16) :

Elle présente un départ extrêmement rapide correspondant à l'établissement du régime linéaire d'échauffement. On trouve ensuite un palier plus ou moins long selon le matériau, l'importance du choc thermique.

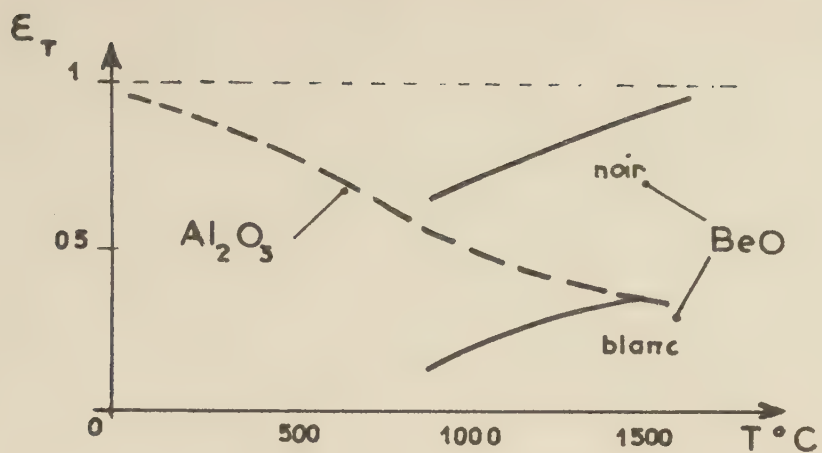


FIGURE 17 : Facteurs d'émission

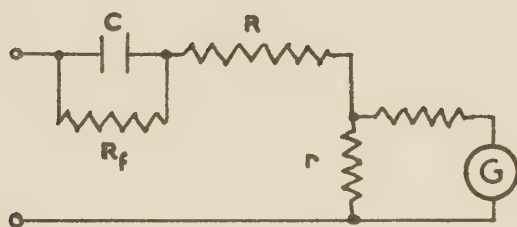


FIGURE 18



Le porte-échantillon : partie supérieure (sans coquilles)

FIGURE 19

Il lui succède une zone de décroissance exponentielle. La convergence de la dérivée est aussi longue que celle de la température puisqu'elle lui est liée, et que ce lien est un réseau capacitif présentant une certaine constante de temps.

Il est nécessaire de tracer à partir de l'enregistrement la courbe moyenne entre maxima et minima des fluctuations. En effet, en fin d'expérience, θ variant très peu, $\frac{d\theta}{dt}$ est très faible et les oscillations prennent une grande importance relative, accusant une amplitude voisine de 30 % de l'amplitude de la grandeur "dérivée".

Il est possible également de corriger le début de l'enregistrement en fonction du temps de réponse du galvanomètre et de tout le dispositif, au prix d'un étalonnage préalable à l'aide d'un signal triangulaire connu avec précision.

Lors du dépouillement des enregistrements nous avons constaté une dérive de l'origine au cours de l'expérience.

Le condensateur du circuit dérivateur présente une résistance d'isolement élevée, mais non infinie ; elle est voisine de $250 \text{ M}\Omega$ (condensateur au papier SIRE série SIPM). La représentation schématique parallèle, figure 18, montre qu'aux bornes du galvanomètre de résistance interne 45Ω , est appliquée la tension statique v fonction de la tension d'alimentation V suivant la division :

$$v = V \cdot \frac{45}{45 + 250 \cdot 10^6} = V \cdot \frac{1}{5,5 \cdot 10^6}$$

Si $V = 25$ volts

$$v = 4,5 \mu\text{V}$$

La dérive expérimentale mesurée entre les deux états d'équilibre extremum est en moyenne de 6 mm ; le suiveur de spot est à 50 cm du galvanomètre de sensibilité $4 \cdot 10^{-9} \text{ A/mm}$ à 1 mètre. A 6 mm correspond la tension :

$$2 \times 4 \cdot 10^{-9} \cdot 6 \cdot 45 = 2,2 \mu\text{V}$$

Les deux résultats sont en accord car la mesure d'une telle résistance est quasi impossible et sa valeur est problématique.

La dérive de l'origine est donc fonction de la variation de la tension V . Il est possible de tracer la courbe origine par une simple affi-

nité orthogonale à partir de $\Theta(t)$ et de la connaissance des deux états d'équilibre qui définissent le rapport d'orthogonalité.

c. Enregistrement de $\Delta\Theta = f(t)$

Dès les premiers essais la reproductibilité de cet enregistrement s'est avérée désastreuse ; le thermogramme différentiel présentait une zone de fluctuations incontrôlables excluant toute possibilité d'utilisation de ses indications. Durant les quelques secondes suivant la pénétration de l'échantillon dans le four, parfois même 1 minute, la tension délivrée par les détecteurs est absolument erratique, sans rapport avec le phénomène étudié.

Vu la faible amplitude de la quantité $\Delta\Theta$, les phénomènes parasites prennent une grande importance relative et il est nécessaire d'en déterminer l'origine et de remédier à ces défauts.

Théoriquement l'enregistrement de $\Delta V(t)$, fonction de l'écart de température $\Delta\Theta$, est un pic plus ou moins arrondi, plus ou moins aplati dont l'amplitude ne dépasse pas $300 \mu V$ dans le cas de diffusivité très faible et se réduit à $100 \mu V$ pour l'oxyde de béryllium par exemple (Figure 16).

Plusieurs facteurs peuvent contribuer à perturber la réponse des détecteurs :

Convection : L'introduction de l'échantillon dans le four donne naissance à des courants de convection de l'air ambiant. Etant donné la valeur des constantes de l'air à ces températures, le régime des courants de convection est turbulent ce qui provoque des irrégularités de chauffage de l'échantillon donc d'un détecteur par rapport à l'autre. Le retour à un régime d'échange régulier nécessite parfois jusqu'à 60 secondes, durée fonction de la température du four et de l'importance du porte - échantillon.

Pour réduire ces effets de la convection nous avons coiffé l'échantillon d'une enceinte constituée d'un tube de platine emmanché sur un tube en porcelaine de Berlin et obturé à sa partie supérieure. Les résultats ne sont guère concluants d'autant plus que l'on interpose un écran entre le rayonnement du four et la pièce à chauffer.

Nous avons également tenté d'augmenter artificiellement l'inertie thermique de l'ensemble échantillon-détecteurs en calorifugeant avec de l'alumine en poudre. Les amplitudes deviennent alors trop faibles et affectent la sensibilité de la méthode.

Influence du calorifugeage des fils de couple

De nombreux auteurs, en particulier Mazières, ont constaté l'importance de la protection des fils des détecteurs dans leur trajet du point de mesure aux appareils d'enregistrement. Le point délicat est le passage des fils des thermocouples de l'échantillon aux gaines quadrifilaires du porte-échantillon ; c'est l'origine de perturbations car

on est dans une zone haute température. Malgré le fait que l'on soit dans une région à gradient élevé, les perturbations à l'intérieur des gaines de protection ont une importance relative beaucoup moins nette, d'autant plus que l'on a multiplié le nombre d'écrans ; il ne subsiste que le problème des contacts des fils et de la gaine.

Le calorifugeage des fils entre échantillon et porte-échantillon décide de la qualité de la mesure et de la reproductibilité des essais. On le vérifie en contrôlant le résultat d'expériences successives effectuées avec des montages dont la protection est améliorée progressivement. Conjointement on observe une amélioration de l'enregistrement de $\Delta\theta$.

La protection des fils est assurée en les couvrant d'une couche épaisse de ciment alumineux réfractaire, résistant au choc thermique. La granulométrie du ciment est assez fine pour pouvoir l'utiliser en coulis et le déposer avec un pinceau ou une spatule sur les surfaces à garnir. On réalise ainsi un enrobage que l'on recuit quelques heures à 1100°C afin de lui donner une bonne résistance mécanique. Malheureusement il est très difficile de réaliser régulièrement le dépôt de ciment. Toute irrégularité se manifeste par une irrégularité de chauffage du fil créant ainsi une discontinuité locale source de parasite.

De plus il convient de ne pas masquer une trop grande surface de l'échantillon au rayonnement thermique afin de conserver la symétrie cylindrique base du calcul théorique.

C'est pourquoi nous avons réalisé un montage susceptible de satisfaire à ces exigences :

On prolonge les gaines quadrifilaires jusqu'au niveau du plan d'assemblage (photo figure 19) ; les fils sont protégés de chaque côté, par une coquille enveloppante dans laquelle on dispose de la poudre d'alumine pour les recouvrir de manière à supprimer tout échauffement intempestif. On interpose également des écrans entre les extrémités des gaines et le four (coquilles en alumine pure).

Bien que l'on ait réduit au maximum l'encombrement de l'ensemble il existe une dissymétrie entre la pastille supérieure et la pastille inférieure : on a constaté ce phénomène au cours de l'étude de la transformation du quartz α en quartz β . Travaillant autour de la température de transition on a constaté que la pastille supérieure s'est transformée alors que la pastille supérieure ne l'était pas (apparition de craquelures).

Influence des dimensions de l'échantillon

Si l'on augmente le diamètre de l'échantillon la température à coeur évoluera beaucoup moins vite. La jonction de mesure sera donc d'autant plus sensible à un échauffement intempestif par conduction à travers les fils du couple. Ce phénomène a été constaté en comparant les résultats fournis par des échantillons de 12 mm et de 16 mm. Plus le diamètre est grand, plus il est difficile de calorifuger efficacement les détecteurs thermoélectriques.

Influence du centrage de l'échantillon

Un déplacement, même minime, du porte-échantillon provoque une modification de l'amplitude du pic de l'enregistrement et surtout une dérive de l'origine. Même à l'équilibre, il existe un gradient à l'intérieur de l'échantillon qui se manifeste par un θ , très faible certes, mais non nul.

Influence de la pression

Le contact des détecteurs et de l'échantillon, et des deux pastilles de l'échantillon est fonction de la continuité de la pression et de sa régularité. Pour cette raison nous avons été amenés à utiliser un fil de platine irridié à 25 % de 0,8 mm de diamètre, beaucoup plus résistant et moins fusible que le platine pur ourhodié à 10 %.

Avec beaucoup de soin et de précautions on arrive à obtenir des enregistrements reproductibles. Mais le plus difficile est de réaliser systématiquement, avant la première expérience, de telles conditions ; travaillant toujours dans l'optique de la guérison de l'oxyde de béryllium, phénomène irréversible, il faut obtenir en une seule opération des informations valables et indiscutables.

d. Effets d'une transformation sur les enregistrements

Si la transformation est isotherme, ou pratiquement isotherme, on discernera un changement de pente sur le thermogramme $\theta(t)$, précédant un palier et un retour à la pente originelle ; la dérivée $\frac{d\theta}{dt}$ soulignera et accentuera la température de transformation par un pic prononcé avec retour à l'origine. Si l'énergie de transformation est absorbée ou libérée brutalement, on observe alors un pic très important sur l'enregistrement de $\Delta\theta$, d'autant plus aigu que la vitesse d'échauffement ou de refroidissement est plus grande.

Si l'on étudie une transformation de type martensitique on ne décelera pratiquement rien sur le thermogramme $\theta(t)$. La dérivée attestera d'un changement de pente plus ou moins prononcé. Quant à $\Delta\theta$, outre le terme attestant de la transmission de l'énergie calorifique par conduction, on détectera les effets diffus de la transformation. Ceci implique d'avoir des enregistrements de très bonne qualité.

3. Conduite d'un essai

Pour limiter les dérives et les bruits consécutifs à la mise en régime nous faisons fonctionner les amplificateurs assez longtemps avant l'expérience (30 minutes à une heure) ainsi que le circuit dérivateur. On supprime également les courts-circuits des galvanomètres quelques minutes avant l'introduction de l'échantillon dans le four. Chaque expérience dure environ 10 à 15 minutes. Le dépouillement des enregistrements consiste à mesurer les amplitudes des grandeurs proportionnelles à $\theta(t)$, $\frac{d\theta}{dt}(t)$, $\Delta\theta(t)$ aux instants repérés par le marqueur de tops. On considère ainsi de 20 à 30 points : un point toutes les 15 secondes au début, puis toutes les 30 secondes et toutes les minutes en fin d'enregistrement, zone de faible variation de $\theta(t)$.

Un étalonnage préalable permet d'exprimer l'amplitude de $v(t)$ en millivolts ; en tenant compte de la f.e.m. correspondant à la température de la jonction fils de couple-câble de liaison, on calcule la température de l'échantillon à l'instant de la mesure.

En l'un des points où la pente de $v(t)$ est constante, ou peu variable, on mesure directement la dérivée $\frac{dv}{dt}$ en prenant durant l'intervalle Δt , la variation de Δv autour de v_1 ; de là on tire $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ à la tempé-

rature Θ_1 correspondant à v_1 .

Les déviations du galvanomètre détectant Δv fonction de $\Delta \Theta$, sont étalonnées à l'aide de l'indicateur du préamplificateur continu. On a alors l'amplitude Δv de l'écart entre les deux couples à l'instant t , et par conséquent compte tenu du pouvoir thermoélectrique des couples à la température moyenne Θ_1 , l'écart $\Delta \Theta$ en $^{\circ}\text{C}$.

On porte ces renseignements dans un tableau de calcul sur lequel sont également consignés les valeurs des caractéristiques ρ , c , k du matériau aux différentes températures des points de mesure. On effectue la composition de ces renseignements et on calcule $H(\Theta)$ en chacun de ces points singuliers (chapitre I page 15).

Le calcul du coefficient de diffusivité D est moins long, car il est fait à partir des grandeurs $\frac{dv}{dt}$ et Δv directement mesurées, et d'un étalonnage en un point.

4. Incertitudes

On rencontre deux sources d'imprécision :

- d'une part les erreurs systématiques dues aux dispositifs de détection : imprécision des couples thermoélectriques, évolution de f.e.m. développée, non linéarité des galvanomètres, ou aux appareils d'enregistrement; sensibilité des cellules photoélectriques des suiveurs de spot, largeur du trait de l'enregistrement, détermination à posteriori des origines, erreurs de mesure des amplitudes.

La connaissance des moyens mis à notre disposition permet d'évaluer ces erreurs qui n'affectent pas la reproductibilité des thermogrammes et qui en fait ne sont guère importantes.

- d'autre part les erreurs liées à chaque essai, inhérentes au principe même de la méthode : forme de l'échantillon, caractéristique diverses des échantillons d'un même matériau, disposition des couples détecteurs dans les rainures. On ne peut les évaluer qu'en fonction de la reproductibilité des essais.

A ce sujet au cours des paragraphes précédents, nous avons noté l'importance du caloriguage des couples.

Il est en effet possible d'obtenir une série de courbes reproductibles bien que les indications des thermogrammes soient totalement

aberrantes . Néanmoins un accident non prévu, une allure inhabituelle de tel ou tel enregistrement permet de distinguer les courbes valables de celles qui ne le sont pas. Il faut donc être très prudent quant à l'évaluation directe de la précision d'une mesure. C'est d'ailleurs une caractéristique essentielle des mesures thermiques effectuées à haute température. Les valeurs des coefficients caractéristiques des matériaux ne sont données qu'à 10 ou 20 % près : les conductivités calorifiques de Kingery à 10 %, les diffusivités thermiques de Sicard, Fétiveau (34) à 15 %, et très souvent les chaleurs ou énergies de transformation à 50 % près.

Théoriquement l'incertitude relative sur une valeur de la diffusivité $D = \frac{\partial v / \partial t}{\Delta v / (\Delta r)^2}$ est :

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta (\partial v / \partial t)}{\partial v / \partial t} + \frac{\Delta (\Delta v)}{\Delta v} + 2 \frac{\Delta (\Delta r)}{\Delta r}$$

Si on tient compte de la nécessité de prendre la moyenne des fluctuations de la tension enregistrée et de l'obligation d'étalonner l'enregistrement en faisant une mesure directe de la pente de $v(t)$ pour avoir les valeurs de $\frac{\partial v}{\partial t}$ à un instant donné, on a :

$$\frac{\Delta (\partial v / \partial t)}{\partial v / \partial t} = 5 \%$$

Les erreurs d'enregistrements et de mesure de Δv étalonné à l'aide de l'indicateur du préamplificateur conduisent à :

$$\frac{\Delta (\Delta v)}{\Delta v} = 1 \%$$

Les rainures sont réalisées à la machine-outil ; on peut espérer une précision de 1/10 de mm sur le positionnement de la rainure et des fils du thermocouple (vérifié par une mesure directe au pied à coulisse).

D'où :
$$\frac{\Delta (\Delta r)}{\Delta r} = 5 \%$$

Récapitulons :
$$\frac{\Delta D}{D} = 16 \%$$

Cette incertitude relative correspond à une moyenne valable au centre du domaine des températures. Dans la zone "haute température" les résultats sont plus mauvais. Nous considérons donc que l'incertitude relative évolue entre 10 et 20 %.

Il a également été fait une étude de reproductibilité des résultats concernant la diffusivité de l'alumine, (essais effectués dans des conditions identiques : même échantillon, four stable, ciment de protection totalement recuit). On constate une dispersion des résultats par rapport à la valeur moyenne :

$$\begin{aligned} &\text{de } 1 \% \text{ pour } \theta, \\ &2 \% \text{ pour } \frac{\partial \theta}{\partial t}, \\ &5 \% \text{ pour } \Delta \theta, \end{aligned}$$

et après avoir effectué les calculs une dispersion de 5 % autour de la valeur moyenne à une température donnée. Il est alors possible de tracer une bande autour de la courbe représentative de D en fonction de θ , bande dans laquelle se trouve la valeur exacte de la diffusivité D.

L'évaluation de l'incertitude relative sur l'énergie H (θ) mise en jeu à la température θ se complique du fait de l'intervention de la précision sur les coefficients ρ , c , k et parce que H (θ) se calcule à partir de la différence de deux termes.

Calculons cette incertitude relative en utilisant la méthode des différentielles partielles.

L'erreur absolue est :

$$\delta H = c \frac{\partial \theta}{\partial t} \delta \rho + \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} \delta c + \rho c \delta \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) - \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2} \delta k - \frac{k}{(\Delta r)^2} \delta(\Delta \theta) - \left[-2 k \Delta \theta \cdot \frac{\delta(\Delta r)}{(\Delta r)^3} + \dots \right]$$

d'où l'erreur relative :

$$\frac{\delta H}{H} = \delta \rho \frac{c \frac{\partial \theta}{\partial t}}{H} + \delta c \frac{\rho \frac{\partial \theta}{\partial t}}{H} + \delta \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right) \frac{\rho c}{H} - \delta k \frac{\frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}}{H} - \delta(\Delta \theta) \frac{\frac{k}{(\Delta r)^2}}{H} + 2 \frac{\delta(\Delta r)}{(\Delta r)^3} \frac{k \Delta \theta}{H} + \dots$$

Passons aux incertitudes :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{H} = & \frac{\Delta \rho}{\rho} \cdot \frac{1}{1 - \frac{k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}}{\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}}} + \frac{\Delta c}{c} \cdot \frac{1}{1 - \frac{k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}}{\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}}} + \frac{\Delta \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)}{\frac{\partial \theta}{\partial t}} \cdot \frac{1}{1 - \frac{k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}}{\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}}} \\ & + \frac{\Delta k}{k} \cdot \frac{1}{\frac{\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}}{k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}} - 1} + \frac{\Delta(\Delta \theta)}{\Delta \theta} \cdot \frac{1}{\frac{\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}}{k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}} - 1} + 2 \frac{\Delta(\Delta r)}{\Delta r} \cdot \frac{1}{\frac{\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}}{k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}} - 1} \end{aligned}$$

Soit :

$$\frac{\Delta H}{H} = \frac{1}{1 - \frac{\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}}{k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}}} \left[\frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta(\frac{\partial \theta}{\partial t})}{\frac{\partial \theta}{\partial t}} \right] + \frac{1}{\frac{\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}}{k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}} - 1} \left[\frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta(\Delta \theta)}{\Delta \theta} + 2 \frac{\Delta(\Delta r)}{\Delta r} \right]$$

Les incertitudes relatives sur chacun des 6 facteurs sont tempérées d'un coefficient que nous pouvons apprécier puisqu'il est composé des termes $\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}$ et $k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}$.

Appelons R la quantité $\frac{\rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}}{k \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}}$. On a :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{H} &= \frac{1}{1 - \frac{1}{R}} \left[\frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta(\frac{\partial \theta}{\partial t})}{\frac{\partial \theta}{\partial t}} \right] + \frac{1}{R - 1} \left[\frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta(\Delta \theta)}{\Delta \theta} + 2 \frac{\Delta(\Delta r)}{\Delta r} \right] \\ &= \frac{1}{R - 1} \left[R \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} + \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta(\frac{\partial \theta}{\partial t})}{\frac{\partial \theta}{\partial t}} \right) + \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta(\Delta \theta)}{\Delta \theta} + 2 \frac{\Delta(\Delta r)}{\Delta r} \right] \end{aligned}$$

R peut varier entre 1 ou $1 \pm \epsilon$ et ± 10 . La quantité $1 - R$ peut évoluer entre $\pm \epsilon$ et ± 10 et le rapport $\frac{1}{1 - R}$ entre ∞ et $1/10$.

Il est donc très difficile d'évaluer $\frac{\Delta H}{H}$ à priori, mais on peut la calculer pour chaque valeur de H.

Remarque :

Si l'on se contente de faire des mesures relatives on supprime les erreurs dues à l'étalonnage des thermogrammes, à la précision de la mesure d'intervalle de rainures ce qui réduit considérablement l'incertitude du résultat.

CHAPITRE IV

MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSIVITE

La résolution des problèmes de transfert de chaleur exige la connaissance des propriétés physiques des matériaux mis en oeuvre. Ainsi, dans toute étude en régime transitoire, intervient la diffusivité thermique qui rend compte de l'aptitude que possède le corps à transmettre toute perturbation thermique localisée ou non, unitaire ou entretenue. Beaucoup plus générale que la conductivité calorifique, cette propriété essentielle des matériaux a fait l'objet de nombreuses études depuis Angström. On a cherché à en déterminer les variations en fonction de la température (34, 41, 46, 47). La plupart des méthodes sont basées sur le principe suivant : on fait varier soudainement ou progressivement la température sur une partie de l'échantillon et on examine les effets de la propagation de la perturbation en un ou plusieurs points, en fonction du temps.

Fétiveau (34), reprenant la méthode mise au point par Sicard (41) superpose un régime sinusoïdal très basse fréquence à un état d'équilibre permanent(four) et enregistre les fluctuations de la température au sein de l'échantillon. Il a ainsi étudié la variation de la diffusivité de matériaux céramiques réfractaires entre la température ambiante et 1000° C.

Il nous a paru intéressant de mettre à l'épreuve notre méthode de mesure en étudiant le coefficient de diffusivité de matériaux ne subissant aucune transformation structurale dans un certain domaine de températures. Dans ce cas, nous avons vu, chapitre I , que le coefficient de diffusivité thermique d'un échantillon soumis à un choc thermique dans les conditions précisées alors est :

$$D = \frac{\partial \theta / \partial t}{\Delta \theta / (\Delta r)^2}$$

Pratiquement on calcule D à partir des indications $\frac{\partial v}{\partial t}$ et Δv recueillies

sur les enregistrements (chapitre II., paragraphe B).

$$D = \frac{\partial v / \partial t}{\Delta v / (\Delta r)^2}$$

Chaque expérience conduit à la détermination de la valeur de la diffusivité sur tout le domaine des températures.

La comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs, en particulier Fétiveau, nous a permis d'étalonner notre ensemble de mesure d'effectuer les modifications utiles et d'apporter des améliorations très sensibles aux thermogrammes lors de la mise au point de la méthode.

Il est utile de préciser dès maintenant que la méthode préconisée est une analyse de la propagation de la perturbation créée par le choc thermique. Par conséquent les résultats en valeur absolue auront moins de signification qu'en valeur relative. La variation du coefficient par rapport à une valeur témoin est beaucoup plus précise, que la détermination de la valeur absolue à chaque température. Néanmoins pour chacun des matériaux étudiés nous tracerons les courbes de variation de D en fonction de θ .

I - Diffusivité de l'alumine frittée

Dans le chapitre précédent nous avons montré les difficultés rencontrées pour rendre utilisable l'enregistrement de $\Delta\theta$ sur un très large éventail de température (page 60). Si le four est porté au voisinage de 1500° C il est très difficile d'avoir des résultats cohérents jusqu'à 500° C par un seul choc thermique (0-1500° C). Nous avons donc opéré en deux temps pour que les informations délivrées par les détecteurs conduisent à des résultats à basse et haute température.

a - Essai moyenne température

Le four est stabilisé au voisinage de 900° C. Le rayonnement n'est pas assez intense pour perturber profondément les indications des thermocouples dont l'échauffement est régulier. Néanmoins entre l'ambiant et 100° C on a toujours constaté une zone transitoire de mise en régime pour laquelle les résultats sont donnés sous toute réserve. Au-delà de 800° C l'imprécision de l'origine de l'enregistrement de la dérivée $\frac{\partial\theta}{\partial t}$

entraîne une erreur relative trop importante pour qu'on puisse prendre en considération les résultats.

b - Essai haute température

La température du four est maintenue au voisinage de 1500°C . Le régime aléatoire d'échauffement des jonctions des détecteurs, par conduction dans les fils ou par création de f.e. m. parasites le long de ces fils, rend les thermogrammes inutilisables jusqu'à environ $350-400^{\circ}\text{C}$. On ne tient pas compte des indications des enregistreurs jusqu'à l'établissement d'un régime normal qui correspond à la coïncidence des résultats avec les résultats obtenus lors des essais moyenne température.

On se limite au calcul de D jusqu'à 1350°C , car au-delà l'imprécision est trop importante (pour la même raison que celle exprimée au paragraphe a).

Parmi les nombreuses séries d'essais nous avons retenu celles qui ont bénéficié de toutes les améliorations des conditions d'enregistrement et de mesure : protection des couples, dispositif de dérivation, pression des pastilles l'une sur l'autre, etc ...

Echantillons

Les pastilles échantillons sont tirées de barreaux cylindriques d'alumine pure frittée de provenances diverses :

- Degussit Al 23

Alumine pure à 99,5 %

densité apparente $3,7 - 3,95\text{ g/cm}^3$

diamètre $\varnothing$ 12 mm

- Desmarquest qualité AF

Alumine pure à 98,7 %

densité apparente $3,8\text{ g/cm}^3$

diamètre $\varnothing$ 12 et 16 mm

En fait la densité apparente réelle, mesurée sur quelques échantillons, compte tenu des erreurs de mesure des dimensions et du

poids, est

Degussit Al ₂₃	$\rho = 3,45 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$
Desmarquest AF	$\rho = 3,29 \pm 0,1 \text{ g/cm}^3$

De plus certains barreaux présentent des défauts d'homogénéité visibles à l'oeil nu (défauts de frittage).

Les rainures en U sont tracées à des distances de 2 et 4 mm de la rainure centrale et d'un même côté.

On utilise des thermocouples platine rhodié 10 % platine pur dont les fils ont 30/100 de mm de diamètre.

Résultats

a - Essais moyenne température

On considère les essais 23I3 et 23I4, issus d'une même série d'expériences (on conserve le même échantillon et on reste dans les mêmes conditions de manipulation). Nous calculons les valeurs du coefficient de diffusivité, selon la méthode décrite plus haut et traçons dans chaque cas les courbes représentatives $D = f(\theta)$ qui nous permettent de calculer une valeur moyenne de D à des températures précises (D exprimée en cm^2/s).

Dans le tableau I nous avons réuni les résultats concernant ces essais. Nous avons également reporté les valeurs correspondantes déterminées par Fétiveau (34). On porte dans la ligne suivante les écarts constatés entre les valeurs absolues à la même température.

La seconde partie de ce tableau est consacrée aux variations relatives de D par rapport à la valeur témoin de D à 800° C. On fait successivement le rapport entre nos résultats à $\theta^\circ \text{ C}$ et 800° C, et le rapport entre les résultats de Fétiveau à $\theta^\circ \text{ C}$ et 800° C afin de pouvoir comparer par le calcul de l'écart (dernière ligne).

Tableau I

θ ° C	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900
D _{mesurée}	0,09	0,073	0,050	0,037	0,031	0,026	0,023	0,019	0,017	0,015
D _{Fétiveau}		0,06	0,040	0,028	0,022	0,019	0,016	0,015	0,013	0,012
Ecart %		15	25	30	35	30	30	20	25	20

D _{mes} /D ₈₀₀ %	5,3	4,37	2,94	2,18	1,82	1,53	1,35	1,12	1	0,88
D _{Fét.} /D ₈₀₀ %		4,58	3,05	2,1	1,66	1,40	1,22	1,11	1	0,94
Ecart %		5	5	4	9	9	11	1	-	6

Ce tableau exprime clairement que notre méthode fournit de meilleurs résultats en ce qui concerne la variation de D (écart de 10 % au maximum) qu'en ce qui concerne la valeur absolue de D (écart de 35 % avec les mesures de Fétiveau qui concordent avec celles d'autres auteurs).

b - Essais haute température

Nous utilisons les enregistrements de l'essai 20I5, qui comme les précédents a bénéficié de toute la mise au point de la méthode de mesure. Nous calculons D et traçons la courbe représentative de $D=f(\theta)$.

On consigne sur le tableau II, les valeurs de D aux températures données, le rapport entre ces valeurs de D et la valeur à 800° C, les écarts relevés comme précédemment avec les valeurs de Fétiveau.

Tableau II

	300	400	500	600	700	800	900	I000	II00	I200	I300	I350
s	0,025	0,021	0,019	0,017	0,0156	0,0142	0,0124	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
%	10	5	0	3	4	6	3	3				

$\theta^{\circ}\text{C}$	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1350
D_{mes}/D_{800}	1,76	1,48	1,34	1,2	1,1	1	0,93	0,88	0,85	0,85	0,85	0,8
Ecart %	14	13	5	2	1	-	1	1	-	-	-	-

Les valeurs absolues concordent avec celles de la littérature partir de $\theta = 500^{\circ}\text{C}$. L'écart moyen est de 4 % avec les résultats de Fétiveau. De même l'examen de l'écart entre la variation relative de D mesurée par notre méthode et par la méthode de Fétiveau n'excède pas 5 % pour $\theta > 500^{\circ}\text{C}$.

La combinaison de ces deux séries de résultats nous permet de tracer la courbe représentative des variations du coefficient de diffusivité en fonction de la température entre 50°C et 1350°C . Figure 20 nous avons rassemblé les courbes données par Plummer (47), Fétiveau (34) et la courbe résultat de nos essais suivant les valeurs des tableaux I et II.

Les écarts constatés avec les résultats cités plus haut sont imputables aux erreurs de mesure, et aux incertitudes avec lesquelles sont données les valeurs numériques; mais la nature de l'échantillon, en particulier sa masse spécifique, la nature de sa surface ne sont pas étrangers à cette dispersion.

II - Diffusivité de l'oxyde de béryllium

Echantillons

Les échantillons ont été fournis par le Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, section d'études des réfractaires. Les travaux d'usinage ainsi que le rainurage ont été effectués à l'atelier de ce service spécialement conçu pour le travail de l'oxyde de béryllium.

Les pastilles ont été extraites, à l'aide d'outils diamantés à carotter, de briques parallélépipédiques obtenues par frittage de poudre très pure. Les faces planes ont été rendues aussi parallèles que possible par la rectification. On a cependant constaté que certains couples de pastilles ne présentaient pas un contact parfait (bords arrondis). C

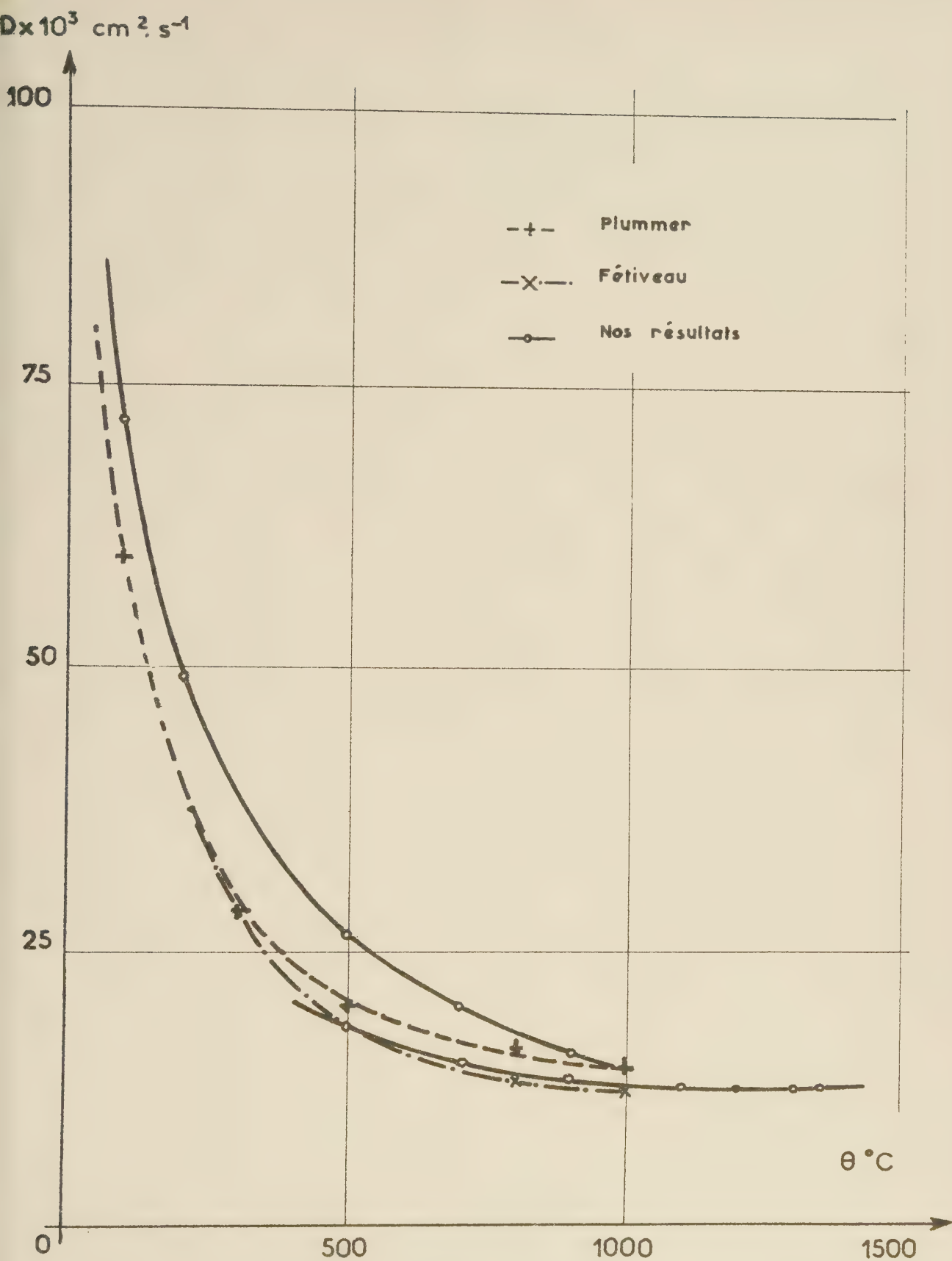


FIGURE 20 : diffusivité de l'alumine

remarque est surtout valable pour les échantillons de 16 mm de diamètre. Il nous a parfois été impossible de les utiliser car ce défaut perturbait irrémédiablement les indications des détecteurs.

Nos échantillons ont été usinés dans des briques de densités différentes correspondant à différentes méthodes de frittage :

d = 2,67	fritté naturel avec 0,6 % de CaO	}	aspect extérieur blanchâtre
d = 2,83	" " "		
d = 3	" sous charge	)	" " grisâtre

Mais les briques ne sont pas toujours homogènes. Il a été constaté parfois (14) un écart de 8 % entre la densité au coeur et celle de la périphérie de la brique. Nous ne signalerons qu'à titre indicatif la densité des échantillons utilisés.

Du fait des excellentes propriétés thermiques de ce matériau, l'amplitude de l'écart de température $\Delta\theta$ est faible par rapport à celui enregistré lors des essais sur l'alumine : de 20 à 100 μV au lieu de 100 à 300 μV selon la température du four. La qualité de l'enregistrement est donc extrêmement sensible aux problèmes de calorifugeage, de contact entre les éléments de mesure et l'échantillon, de centrage de l'échantillon. Ces facteurs prennent une importance cruciale. C'est cette étude qui nous a permis d'en réduire les effets au maximum.

Le niveau très faible de $\Delta\theta$ nous a par ailleurs contraint à supprimer toute manipulation à basse température. De ce fait nous n'obtiendrons que des résultats entre 500° et 1400° C. En dessous de 500° C les valeurs D sont entachées d'une erreur impossible à chiffrer d'autant plus qu'elle est non reproductible.

Résultats

Ils sont tirés d'une série de trois expériences 735, 736, 831 réalisées avec le même échantillon :

(n° 363-364
{ d = 2,83 g/cm³
{ $\varnothing$ = 12 mm, h = 10 mm
{ rainures à 2 et 4 mm de part et d'autre de la rainure centrale

On utilise des thermocouples platine pur-platine rhodié 10 % 30/100 de mm de diamètre.

Dans le tableau V sont rassemblées les valeurs moyennes de D calculées à partir des valeurs obtenues aux trois essais cités plus haut.

Le four de chauffage étant à 1480°C environ on considère comme valables les valeurs consignées jusqu'à 1350°C . Néanmoins nous indiquons la valeur 1400°C .

Sur ce tableau nous avons également noté les valeurs de D mesurées par Fétiveau et comme pour l'alumine, à chaque température le rapport entre la diffusivité et la diffusivité à 800°C et ceci dans les deux cas.

θ	100	200	300	400	500	600	700
$D_{\text{abs.}}$	0,195	0,16	0,131	0,111	0,093	0,08	0,067
$D_{\text{abs.}}/D_{800^{\circ}\text{C}}$	3,25	2,67	2,18	1,85	1,55	1,33	1,12
$D_{\text{Fétiveau}}$	0,29	0,215	0,17	0,14	0,115	0,091	0,075
$D_{\text{abs.}}/D_{800^{\circ}\text{C}}$	4,8	3,58	2,84	2,34	1,92	1,5	1,25
Ecart	-30%	-25%	-23%	-20%	-14%	-11%	-10%
θ	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
$D_{\text{abs.}}$	0,06	0,03	0,048	0,045	0,045	0,045	0,050
$D_{\text{abs.}}/D_{800^{\circ}}$	1	0,88	0,8	0,75	0,75	0,75	0,83
$D_{\text{Fétiveau}}$	0,06	0,053	0,049	-	-	-	-
$D_{\text{Fét.}}/D_{800^{\circ}}$	1	0,88	0,82	-	-	-	-
Ecart	-	0	-2%	-	-	-	-

Les valeurs en dessous de 500°C sont nettement plus faibles que celles de Fétiveau (ou d'autres auteurs qui utilisent des échantillons de caractéristiques certainement différentes). Les courbes représentatives de $D=f(\theta)$ sont pratiquement confondues à partir de 750°C (figure 21).

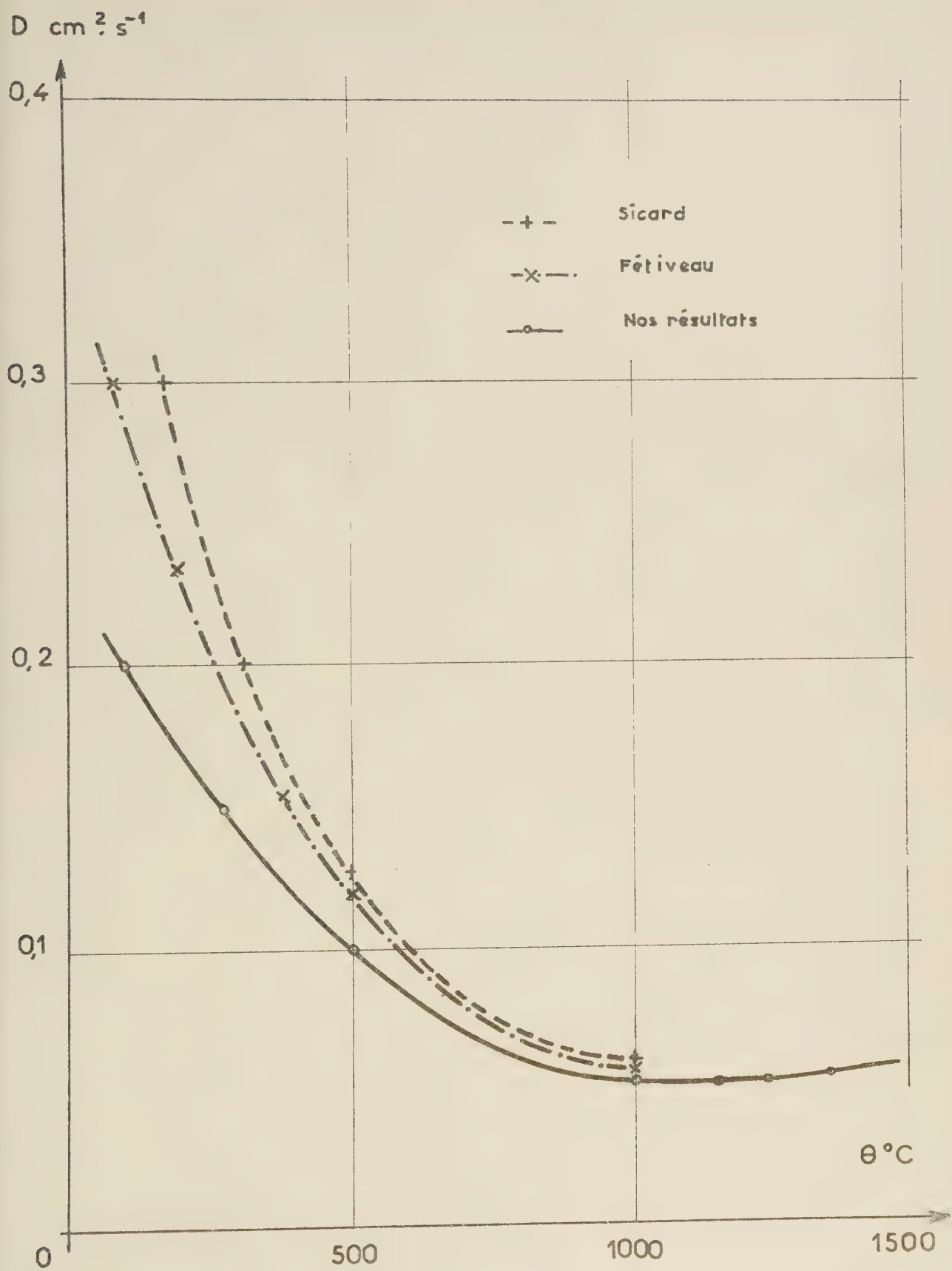


FIGURE 21 : diffusivité de BeO ($d = 2,88 \text{ g.cm}^{-3}$)

Au voisinage de 1400°C nous avons constaté que la diffusivité a tendance à croître. Ce fait est plausible car on a déjà été signalé (48, 49, 50) la diminution de la conductibilité jusqu'à un minimum vers 1500°C suivi d'un accroissement plus ou moins marqué. Cet accroissement n'est pas prévu par les théories, il est peut être dû au transfert de l'énergie par rayonnement et par d'autres mécanismes n'intervenant qu'à haute température (48).

La précision actuelle de nos expériences ne nous permet pas d'espérer constater une différence de diffusivité entre échantillons de masses spécifiques différentes. Toutefois les échanges de chaleur ne se font pas de la même manière entre le four et un échantillon fritté naturel (aspect blanchâtre), ou le four et un échantillon fritté sous charge (noir) de par la différence de coefficient de diffusivité.

III - Diffusivité du quartz naturel

Pour l'étude énergétique de la transformation allotropique du quartz α en quartz β , il est nécessaire de connaître les variations en fonction de la température des différents coefficients, masse spécifique ρ chaleur spécifique c , conductivité calorifique k .

Malheureusement la littérature est assez pauvre en résultats concernant le coefficient k . Birch et Clark (51) ont publié des courbes de variation de k entre 0 et 400°C pour les deux sens particuliers de propagation de la chaleur :

- . sens parallèle à l'axe optique
- . sens perpendiculaire à l'axe optique

Cette anisotropie se manifeste par l'existence d'un rapport variant de 1,7 (0°C) à 1,4 (400°C) entre les conductivités mesurées dans le cas d'une propagation dans le sens de l'axe optique et dans le cas d'une propagation perpendiculaire à cet axe optique.

Nous avons donc entrepris la mesure du coefficient de diffusivité dans les deux sens afin de calculer la conductivité k entre la température ambiante et la zone de transformation.

Echantillons

Les pastilles cylindriques ont été taillées dans des cristaux quartz naturel incolore (cristal de roche), ne présentant pas de fractures apparentes, ou givre. La taille des pastilles et le rainurage ont été effectués à l'atelier de céramique du CEN de Saclay.

Leur diamètre est de 12 mm et leur hauteur 10 mm; les rainures latérales sont à 2 et 4 mm de la rainure centrale.

Lors de l'usinage, l'axe des pastilles a été repéré par rapport à l'axe optique du cristal. Nous avons vérifié ce repérage à l'aide d'un banc optique. Cette vérification n'était que sommaire vu l'état de surface des pastilles qui entraîne une diffusion importante du faisceau incident faussant ainsi la mesure. On juge que l'axe optique est positionné à env. 10° près.

On utilise des couples platine rhodié 10 % - platine pur de 30/100 de mm de diamètre.

Méthode de mesure

La transformation du quartz α en quartz β est localisée entre 570 et 575° C. Mais elle s'accompagne d'une détérioration mécanique de l'échantillon (fissures, craquelures, plans de clivage). Aussi avons nous effectué une première série de mesures concernant uniquement le quartz α . Le four est maintenu à 550° C. On mesure la diffusivité thermique dans les deux directions principales. Pour cela nous avons utilisé un échantillon constitué de deux pastilles dont on a repéré l'axe optique. La pastille inférieure est rainurée sur ses deux faces : sur l'une des faces les rainures sont parallèles à la direction de l'axe optique et sur l'autre elles lui sont perpendiculaires. Ainsi dans le premier cas les jonctions sensibles des détecteurs sont alignées sur un diamètre perpendiculaire à l'axe. Elles rendent compte de la propagation de la chaleur dans le sens perpendiculaire à l'axe optique. Dans le second cas la propagation est analysée parallèlement à l'axe optique.

Dans un second temps on monte le four à environ 800° C et on effectue une mesure de part et d'autre de la transformation.

Nous avons ensuite repris une mesure complète de la diffusivité entre la température ambiante et 700° C afin de montrer l'influence de l'état de division de l'échantillon à la suite des effets de la transition $\alpha \rightarrow \beta$.

Résultats

a) Mesures de 0 à 500° C

On utilise l'échantillon repertorié REPV l'axe optique est dans le plan d'assemblage des pastilles. Il est approximativement parallèle aux rainures. La propagation selon le diamètre portant les jonctions des thermocouples est perpendiculaire à l'axe optique.

On retient les résultats des deux essais 1236 et 1237. On effectue le calcul de la diffusivité et on trace les courbes représentatives $D = f(\theta)$, afin d'en déduire la courbe construite à l'aide des valeurs moyennes que l'on consigne dans le tableau 3.

Tableau 3

50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
328	0,0235	0,0183	0,0155	0,0135	0,012	0,011	0,0102	0,0096	0,0093

On réutilise cet échantillon pour la mesure de D en analysant la propagation dans le sens de l'axe optique. Pour cela nous avons tracé sur la seconde face de la pastille des rainures perpendiculaires aux précédentes. La pastille supérieure subit elle aussi une rotation de 90° par rapport aux rainures de l'essai précédent, et l'ensemble ayant effectué une rotation de $\frac{\pi}{2}$ on se trouve dans le cas recherché.

Sur le tableau IV on relève la valeur moyenne de la diffusivité thermique mesurée sur les deux essais 1135-1234.

	100	150	200	250	300	350	400	450	500
39	0,030	0,0235	0,0201	0,0173	0,016	0,0147	0,0141	0,0139	0,014

L'examen des tableaux 3 et 4 montre l'existence d'un rapport moyen de 1,4 entre les coefficients de diffusivité thermique selon les deux directions principales.

b) Mesures au voisinage du point de transformation

Afin d'augmenter la sensibilité de l'enregistrement de la température θ , nous avons réduit la plage de mesure entre 500 et 700° C. Les résultats des mesures faites au cours de cette manipulation sont utilisés par ailleurs pour le calcul de l'énergie mise en jeu lors de la transition $\alpha \rightarrow \beta$. Nous avons déterminé D comme si il n'y avait pas de transformation. Il est nécessaire de tenir compte du décalage qui existe entre la température mesurée au centre à un instant donné et la température de la jonction du second détecteur. Pour cela on admet que le gradient est le même entre les deux couples indiquant $\Delta\theta$ (couples 1 et 2) et les couples 2 et 3, (voir page 27).

Le tableau 5 donne les résultats du calcul de D à partir des enregistrements de l'essai 1332, propagation analysée dans le sens perpendiculaire à l'axe optique.

Tableau 5

θ	500	530	550	560	570	580	590	600	650	700
D	0,0088	0,0084	0,0085	0,0086	(0,0088)	(0,0090)	(0,0094)	0,0098	0,0107	0,012

Les trois valeurs entre parenthèses correspondent à la zone de transformation. Nous avons tracé la courbe $D = f(\theta)$ qui, entre 500 et 600° C, ne représente que la diffusivité apparente. En pointillé est tracée l'extrapolation de D entre 560° et 600° C. Ce sera la base du calcul de la conductivité (figure 22).

c) Mesures effectuées sur un échantillon ayant subi plusieurs cycles quartz $\alpha \rightarrow$ quartz $\beta \rightarrow$ quartz α

On utilise l'échantillon REPT qui est disposé de telle manière que l'on analyse l'échauffement dans le sens perpendiculaire à l'axe optique (L'axe optique est parallèle à l'axe des pastilles cylindriques). Ayant

été utilisé à la mise au point des essais (a), il est particulièrement détérioré : l'existence des fractures créant de nouveaux contacts solide-solide va ralentir la propagation des perturbations de par la naissance de nouvelles résistances thermiques. La diffusivité thermique sera donc plus faible. C'est ce que l'on constate sur le tableau 6 où sont rassemblés la moyenne des résultats de deux essais successifs 312-313, et les résultats des essais 1236-1237 du tableau 3. Dans la dernière ligne nous avons calculé la diminution relative de D.

Tableau 6

	100	200	300	400	500	550	600	700
3	0,018	0,0115	0,0094	0,0087	0,0088	(0,0090)	0,0085	0,0080
237	0,0235	0,0155	0,012	0,0102	0,0093	—	—	—
%	20	24	22	15	6	—	—	—

La diffusivité chute donc d'environ 20 % à la suite de la désagrégation du cristal échantillon.

Calcul des conductivités du quartz naturel

Tous les résultats concernant la diffusivité du quartz ont été rassemblés sur la figure 22 où sont tracées les courbes représentatives de la diffusivité en fonction de la température à partir des résultats du paragraphe précédent (a, b, c).

La conductivité thermique est liée à la diffusivité thermique par la relation :

$$K = \rho \cdot c \cdot D$$

On calcule K à partir des valeurs de Sosmann (2) pour la masse spécifique et de Sinelnikov (52) pour la chaleur spécifique. Il faut remarquer que les valeurs de la chaleur spécifique d'autres auteurs (Moser, Sosmann) ne diffèrent de celles de Sinelnikov qu'entre 570 et 580° C.

Le tableau 7 contient toutes les valeurs de la conductivité calculées à partir des essais a et c du paragraphe précédent.

Tableau 7

θ	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	600
K sens $\perp$ axe	0,0164	0,0127	0,0106	0,0094	0,0086	0,008	0,0076	0,0071	0,007	0,0069	
K sens // axe	0,0195	0,0153	0,0129	0,0117	0,0109	0,0103	0,01	0,0094	0,0099	0,0099	
K après transf.	0,015	0,0111	0,0083	0,0072	0,0066	0,0063	0,0062	0,0062	0,0063	0,0066	0,0058

On trace les courbes $K = f(\theta)$ sur la figure 23.

Nous avons d'autre part calculé K entre 500 et 700° C selon résultats du paragraphe précédent (b), tableau 8. Les valeurs comprises entre 560 et 600° C ne sont notées qu'à titre indicatif, car nous avons qu'elles correspondent à la diffusivité apparente du matériau au cours de la transformation.

Tableau 8

θ	500	530	550	560	570	574	580	590	600	650	700
K cas	0,0065	0,0066	0,0068	0,0076	0,0091	0,0151	0,0065	0,0067	0,0068	0,0074	0,008

L'ensemble de ces résultats a permis de préciser les valeurs la conductivité K du quartz naturel n'ayant subi aucune transformation. L'étude d'une transformation nous a montré l'influence d'une absorption d'énergie sur la diffusivité thermique dont la valeur diminue à l'inst où se produit le phénomène. Cette méthode peut être utilisée pour mettre en évidence un changement de structure s'accompagnant de modifications des propriétés physiques du matériau (59).

Les résultats obtenus à partir d'échantillons de quartz divisés par choc thermique sont sujets à caution, car si on constate une nette différence entre un échantillon 'frais' et un échantillon ainsi divisé, il est difficile de suivre l'évolution de la diffusivité au fur et à mesure des chocs thermiques successifs.

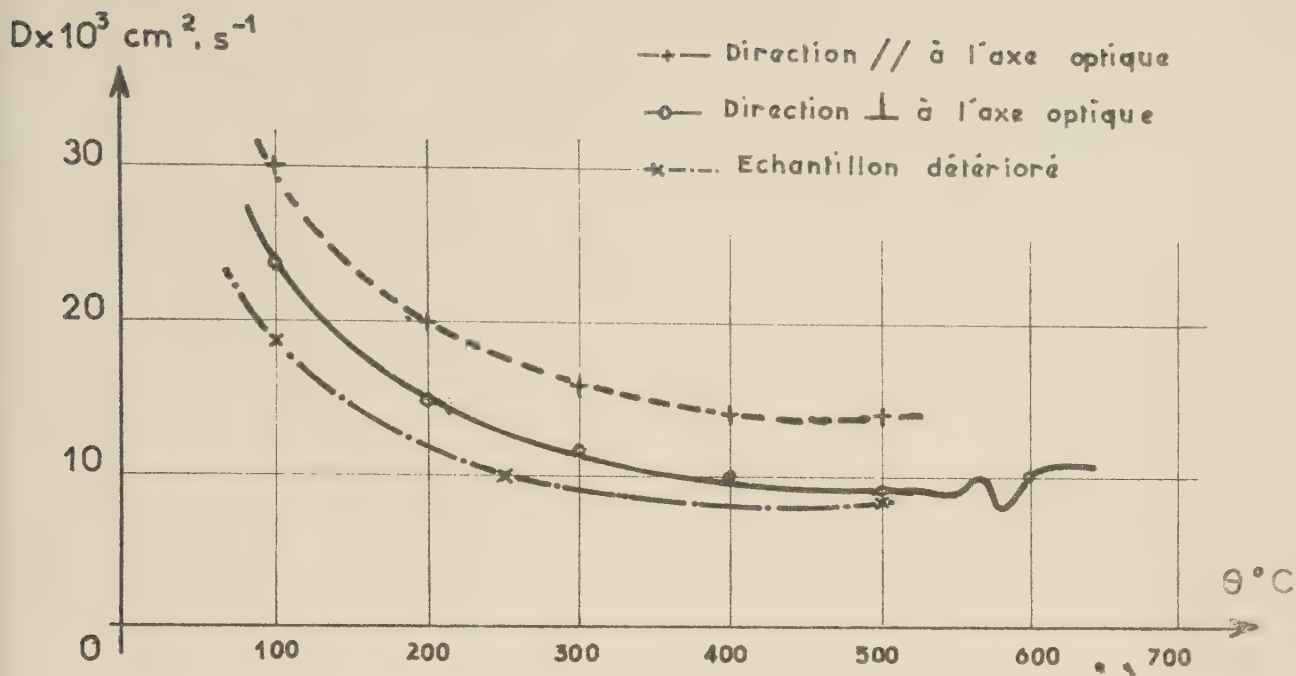


FIGURE 22 : diffusivité du quartz

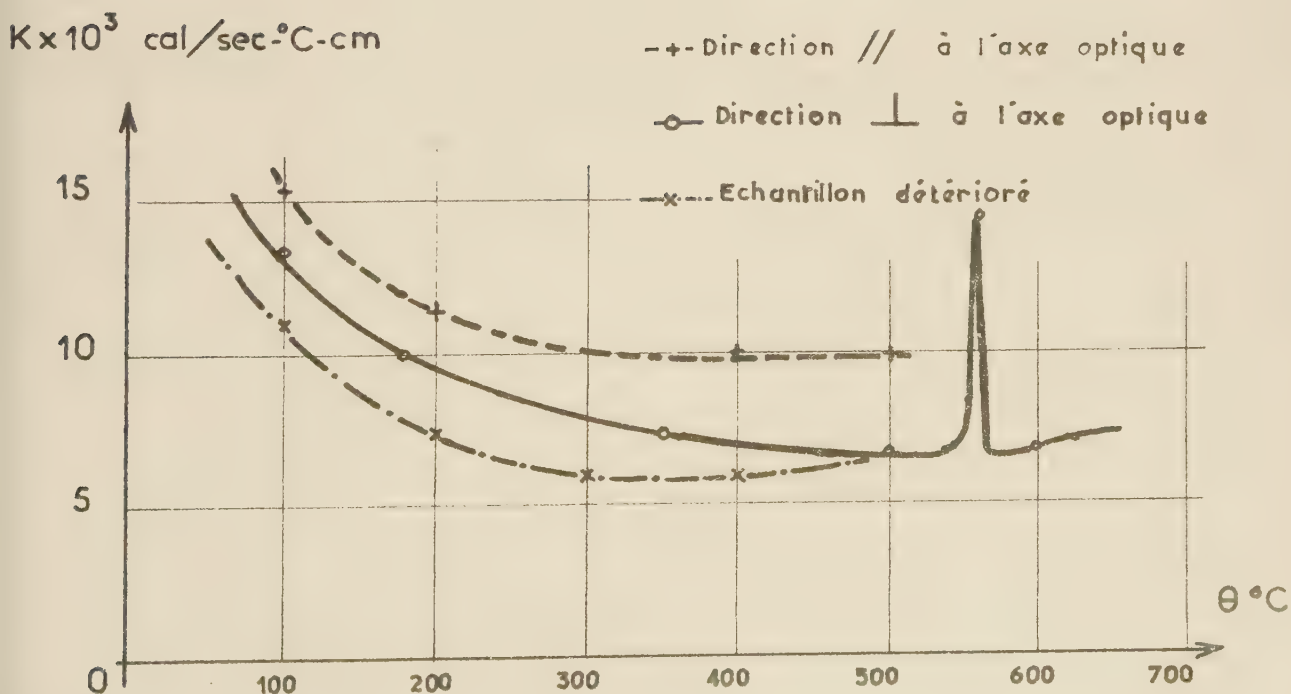


FIGURE 23 : conductivité du quartz

CHAPITRE V

ETUDE DE LA TRANSFORMATION QUARTZ $\alpha \rightarrow$ QUARTZ β

Selon la stabilité de sa structure, un corps soumis à un traitement thermique est susceptible de subir diverses transformations appelées changements de phase. En effet l'énergie apportée au cristal par chauffage par exemple, accroît l'agitation thermique des atomes en augmentant l'amplitude des oscillations autour de leur position d'équilibre. Lorsque ces amplitudes sont suffisamment élevées, l'énergie cinétique propre des atomes est telle que certaines liaisons cristallines sont rompues. Les atomes rejoignent de nouvelles positions d'équilibre recréant une structure cristalline, ou donnent naissance à une phase liquide ou, si toutes les liaisons sont rompues, à une phase vapeur.

La diversité des caractères de ces changements de phase a nécessité l'établissement d'une classification basée sur des critères thermodynamiques ou cristallographiques.

En 1933 Ehrenfest a proposé une classification générale purement théorique (3, 53) construite sur le principe suivant : une transformation est d'ordre n si les dérivées d'ordre n de l'enthalpie libre par rapport à la température présentent une discontinuité à une température donnée, les dérivées précédentes étant continues. Une transformation du premier ordre possède les caractères suivants :

- on est en présence de deux phases distinctes en équilibre,
- on constate une variation de volume, d'entropie et d'enthalpie, due au dégagement d'une chaleur latente L .

La transformation s'effectue à une température bien déterminée dans des conditions de pression données. Elle est qualifiée d'"isotherme".

Cette catégorie de transformations obéit aux équations de Clapeyron et l'exemple le plus caractéristique en est le changement d'état d'un corps pur.

Les transformations du second ordre sont considérées comme des transitions (ou "transformation λ ", 53) car certaines propriétés physiques, bien que variant brutalement, ne présentent pas de discontinuités. C'est ainsi que les anomalies de chaleur spécifique, de conductivité électrique,

ou de diffusivité (41) sont attribuées à une évolution progressive de l'état du matériau dans un certain domaine de température. Le caractère essentiel de ce type de changements de phase est qu'il est impossible de trouver deux phases en équilibre séparées dans l'espace.

Au point de vue mécanisme on a constaté (3) que l'on passait brutalement d'un état d'ordre à un état de désordre par une transformation du premier ordre, alors que pour le second ordre ce passage est graduel.

Toutefois cette classification, trop rigide car elle implique des hypothèses sur la nature mathématique des fonctions thermodynamiques présente des insuffisances. Il est impossible de classer les transformations réellement observées selon ses normes. On a tenté de compléter les idées d'Ehrenfest en envisageant des cas plus près de la réalité physique : transformations du premier ordre limite, caractérisées par une variation continue de certaines propriétés physiques, transformations diffuses (du second ordre sans manifestation de l'effet coopératif qui accélère la création du désordre au fur et à mesure de sa production), etc... (3)

Ne considérant que l'aspect cristallographique des phénomènes M.J. Buerger (10, p. 153) étudiant les structures initiales et finales, les modes de liaison des atomes, distingue quatre catégories de transformations en fonction du degré de coordination des atomes du réseau (c'est-à-dire en fonction du nombre d'atomes liés à un atome donné). Ce sont :

I - Transformation de seconde coordination :

- déplacement d'atome (rapide).

- reconstruction de structure ; elle est parfois qualifiée de transformation pratiquement irréversible de par sa lenteur et la nécessité de la présence d'un minéralisateur.

II - Transformation de désordre :

- rotation d'atome (rapide).

- substitution d'atome (lente).

III - Transformation de première coordination :

- dilatation.

- reconstruction.

IV - Transformation due à un changement de type de liaison.

Il est indéniable que les méthodes actuelles d'étude cristallographique permettent d'avoir une idée précise sur les structures. Mais cette étude "statique" n'est pas suffisante car elle ne représente qu'un aspect du phénomène; de ce fait on est souvent conduit à des interprétations erronées du phénomène, en particulier en ce qui concerne les effets thermiques.

L'étude complète d'une transformation nécessite la réunion de nombreux renseignements sur les propriétés de ce matériau, dilata-tions linéaires et cubiques, conductivité thermique, chaleur spécifique, module d'élasticité, indices de réfraction, sur le mécanisme du change-ment de phase, sur les effets thermiques produits etc.... Une des carac-téristiques essentielles est l'énergie mise en jeu, libérée ou absorbée. Nous avons établi, chapitre I., p. 11 que l'énergie $H(\theta)$ libérée par unité de volume à la température θ , au cours d'une transformation, obéit à l'équation :

$$H(\theta) = -K \operatorname{div} \overrightarrow{\operatorname{grad} \theta} + \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

$H(\theta)$ représente une énergie calorifique effectivement disponi-ble, d'une manière isotherme. C'est le cas d'une chaleur latente ou d'une chaleur de réaction.

Dans le cas des transitions λ , le domaine de température cou-vrant les anomalies de chaleur spécifique est quelquefois très étroit : quelques dixièmes de degré . On est alors en droit d'assimiler ces ano-malies à une chaleur latente, d'autant plus que la plupart des méthodes d'analyse thermique ou d'A.T.D. ne peuvent séparer les deux phénomènes.

Ainsi tout changement de phase à l'état solide se manifeste soit par des modifications sensibles des propriétés thermiques du matériau c , k et par conséquent D , soit par la libération ou l'absorp-tion d'une certaine énergie $H(\theta)$ à la température θ de la transforma-tion ou de la fin de la transition, ou par les deux phénomènes à la fois.

L'originalité de notre méthode est de pouvoir séparer les effets de ces deux phénomènes sans ambiguïté, étant donné que dans le calcul de $H(\theta)$ on tient compte des valeurs de ρ , c , k . Ceci n'est d'ailleurs valable qu'à condition de les connaître parfaitement.

Caractéristiques de la transformation du quartz α en quartz β

La transformation du quartz α en quartz β présente, comme toutes les transformations secondaires des différentes espèces de la silice les caractères généraux suivants (2, 24, 57) :

a. En température croissante, le maximum de l'effet thermique associé au changement de structure est voisin de 573° - 574° (57, p. 6)

b. Cette transformation est toujours réversible ; cela implique qu'elle est endothermique à la montée de température et exothermique à la descente selon la loi de déplacement de l'équilibre de Le Châtelier. On constate une certaine hystérésis de la température de l'ordre de $0,5$ à 1° C, motivée par l'existence d'un retard au changement d'état, lequel est fonction de la vitesse du chauffage.

c. Le changement de forme cristalline se produit rapidement en quelques secondes lorsque la température d'inversion est atteinte, suivant l'allure du chauffage.

d. La phase quartz α cristallise dans le système rhomboédrique, la phase quartz β dans le système hexagonal. C'est une transformation de seconde coordination avec déplacement d'atome. Dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ le système acquiert une symétrie plus élevée (54).

e. Si la masse n'est pas trop importante (inférieure à 1 g) et si la vitesse d'évolution thermique est faible (1° C/min), la transformation se produit simultanément dans tout le volume de l'échantillon.

f. Selon les expérimentateurs et l'origine du cristal utilisé, il n'a été décelé qu'une très faible absorption de chaleur en température croissante : de 0 à $4,3$ cal/g (2, 55).

Le passage du quartz α en quartz β possède les caractéristiques d'une transformation λ . En particulier les courbes représentatives de la chaleur spécifique, de la masse spécifique, des dilatations, de la conductivité calorifique présentent l'anomalie caractéristique de forme λ à la température d'inversion (cette température peut être définie comme étant celle à laquelle les deux phases sont en équilibre vu l'importance de l'effet coopératif à ce stade du phénomène, on est pratiquement à la fin de la transition). On a tracé, figure 24, les courbes représentatives des variations de la chaleur spécifique en fonction de la température :

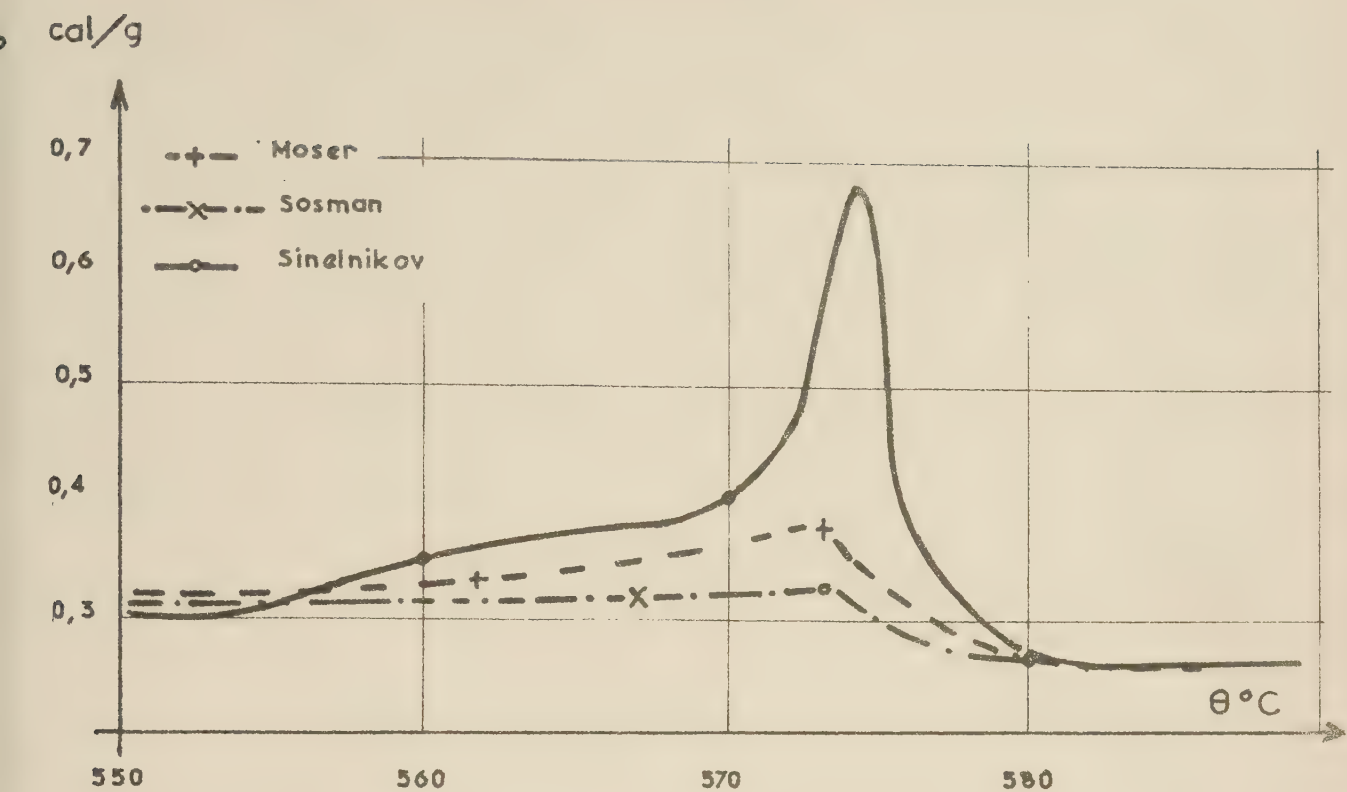


FIGURE 24 : chaleur spécifique du quartz



FIGURE 25

d'après les valeurs de Sosmann (2)

- | | | |
|---|---|--------------------|
| - | - | de Moser (56) |
| - | - | de Sinelnikov (52) |

A 550° C on note la naissance de l'anomalie qui subsiste jusqu'à 580° C où l'on constate un retour à une valeur voisine de celle de la silice vitreuse.

Moser et Sinelnikov ont utilisé leurs mesures de chaleur spécifique à la détermination des énergies mises en jeu lors de la transition. Mais les difficultés de mesure de C_p au voisinage de 573° C ont rendu problématique le tracé de la courbe $C_p(\theta)$ dans la zone de transformation et ne laisse que peu de crédit à la valeur des résultats qu'ils en ont déduits :

- Moser 1,8 cal/g, sous forme de chaleur latente,
- Sinelnikov 9,2 cal/g, entre 553° et 577° C,

uniquement sous forme de variation de chaleur spécifique C_p .

Diverses expériences nous ont permis de détecter puis de localiser la transformation, d'en évaluer les effets thermiques sur un certain domaine et à la lumière des résultats obtenus de donner notre point de vue sur le mécanisme.

1 - Mise en évidence de la transition quartz α $\leftrightarrow$ quartz β

Ces manipulations ont été effectuées avant les mesures de diffusivité du quartz, car il nous a fallu approfondir le problème de la détérioration des pastilles échantillons avant de faire des mesures correctes.

Echantillons :

Ils sont de la même provenance que ceux décrits au chapitre précédent. Nous n'avons pas vérifié la direction de l'axe optique car elle n'intervient pas, du point de vue qualitatif, sur les effets du changement de structure.

Les premiers essais nous ont conduit à penser que l'échantillon de quartz ne supportait pas un choc thermique de grande amplitude ; les contraintes thermiques devenant trop importantes, faisaient éclater les

pastilles. Nous avons réduit l'amplitude et la brutalité de l'échauffement en amenant progressivement l'échantillon à une température voisine mais inférieure au point de transformation. En imposant de courts cycles thermiques, soit en déplaçant légèrement le four, soit en modifiant la tension d'alimentation, nous avons réalisé quelques transformations. Mais l'échantillon était encore fissuré, phénomène gênant car il perturbe la transmission de l'énergie calorifique.

Une très simple expérience nous a montré que cette dislocation, cette désagrégation du cristal était une conséquence directe de la transformation : à l'aide d'un moufle chauffant Danou, on chauffe lentement une lame à faces parallèles polies. La vitesse de chauffage est de l'ordre de 3°C/mn .

Un éclairage approprié permet l'observation directe de la surface et du volume de l'échantillon (transparent par polissage). Au voisinage du point de transformation, à environ 580°C on assiste à "l'éclosion" des fractures. En quelques secondes l'échantillon est constellé de défauts, localisés, ou constituant des plans entiers de dislocations (figure 25). La température n'est qu'approximative car elle est mesurée par un couple thermoelectrique logé dans un trou borgne percé dans l'échantillon et maintenu en place par du ciment.

La formation brutale des défauts est donc la conséquence du réarrangement atomique. Celui-ci introduit au sein du matériau des contraintes importantes du fait de la non simultanéité de la transformation dans tout le volume des pastilles. De plus les chocs thermiques successifs consécutifs à la répétition des cycles accroissent l'état de division du cristal et accélèrent sa destruction.

On confirme là un résultat de Wietzel (rapporté par Lakodey, 57) qui, outre la fragmentation de l'échantillon, constate une diminution de l'énergie de transformation si l'on multiplie les passages par le point de transition.

Nous avons d'autre part vérifié qu'un échantillon plongé brutalement dans un four à 550°C ne subit aucune altération ; le quartz résiste bien au choc thermique à condition de ne pas atteindre la zone de transformation.

Analyse des thermogrammes

L'échantillon est porté à environ 500 °C ; on lui fera ainsi subir des chocs thermiques (d'amplitude réduite, 500 à 700° C). Cette limitation permet d'augmenter la sensibilité des enregistrements, en particulier celle du thermogramme $\Theta(t)$.

En montée de température, comme en descente, on décèle le changement de pente et la bosse caractéristique d'un phénomène endothermique dans le premier cas, exothermique dans le second, que l'on reproduit figure 26. On constate dans les deux cas un ralentissement de la variation de température qui reste parfois constante quelques fractions de seconde soulignant le maximum de l'effet thermique. Si l'on modifie la vitesse de variation de la température on modifie l'allure des accidents et leur amplitude.

Ayant dilaté l'enregistrement de la figure 26, nous avons déterminé le pic différentiel que l'on obtiendrait si, utilisant une méthode d'A.T.D., on opposait à la température au centre de l'échantillon, la température au centre d'un matériau "témoin" ayant des caractéristiques thermiques identiques de part et d'autre d'un certain domaine de températures. La ligne de base du pic est tracée par interpolation des parties extrêmes (figure 27). Si on le compare au pic obtenu par analyse enthalpique différentielle (57), les vitesses d'évolution étant du même ordre 3° et 4° C/mm, on observe une réelle similitude : allures identiques, asymétrie des flancs du pic liée à la variation de chaleur spécifique lente en phase α , brutale en phase β , durée et domaine de la perturbation très voisins. Selon (24, 55), l'aire de ce pic représente l'énergie mise en jeu entre les températures extrêmes du domaine de transition. Mais cette aire est fonction des conditions de l'essai.

Il est difficile d'en tirer des conclusions valables car le processus d'échange d'énergie est tributaire de celui de l'échauffement du matériau. Il semble donc que l'existence d'une chaleur latente de transformation soit discutable (52, 57).

L'examen de la vitesse de variation de la température Θ , $\frac{\partial \Theta}{\partial t}$, montre que le changement de structure n'est pas brutal et peut être décomposé en plusieurs étapes (figure 28) :

On relève une zone préparatoire (I), précédant la brutale variation correspondant au changement de pente de $\theta(t)$ avec une pointe très marquée parfois, jusqu'à une valeur nulle (zone II) elle est suivie par un retour rapide à une valeur supérieure, réchauffement de l'échantillon (zone III) après le palier ; on converge ensuite vers la valeur initiale de $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ (zone IV).

L'étude de l'écart de température $\Delta\theta$ est plus complexe ; les effets de la transformation en température croissante sont différents des effets en température décroissante ; outre le pic principal, le thermogramme différentiel $\Delta\theta$ présente des pics secondaires difficilement explicables. La transformation locale d'un volume dV entraîne des modifications, non seulement au point envisagé, mais également autour de celui-ci ; une certaine quantité de chaleur, absorbée par exemple, freine la transmission de la chaleur. Si l'on raisonne sur de faibles masses on arrive à suivre théoriquement l'évolution du matériau, mais si on essaye d'expliquer les accidents des enregistrements d'une manière globale on se heurte à des difficultés inhérentes à la complexité du phénomène. Il est sans doute possible de rapprocher le mécanisme de cette transformation à celui proposé (58) pour la cristobalite :

- nucléation de la phase quartz β à partir du matériau quartz α
- réarrangement des atomes produisant de petits cristallites isolés,
- croissance des grains à partir de cristaux bien ordonnés.

Ces phénomènes, se produisant à des vitesses différentes fonction des traitements thermiques imposés, peuvent donner naissance à des pics secondaires correspondant à leur propagation dans le volume de l'échantillon.

Néanmoins il est possible de tracer le thermogramme $\Delta\theta$ à partir des enregistrements $\theta(t)$ décalés dans le temps d'une quantité correspondant au décalage dans l'espace (gradient). Par exemple lors de l'essai 181212 la vitesse $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ est de $1,90^\circ \text{ C/mm}$; au moment de la transition le gradient entre les deux détecteurs (1) et (2) est de $0,15^\circ \text{ C} / 2 \text{ mm}$ (figure 29); on reporte les deux courbes $\theta_{(1)}(t)$ et $\theta_{(2)}(t)$, et la différence des deux à chaque instant.

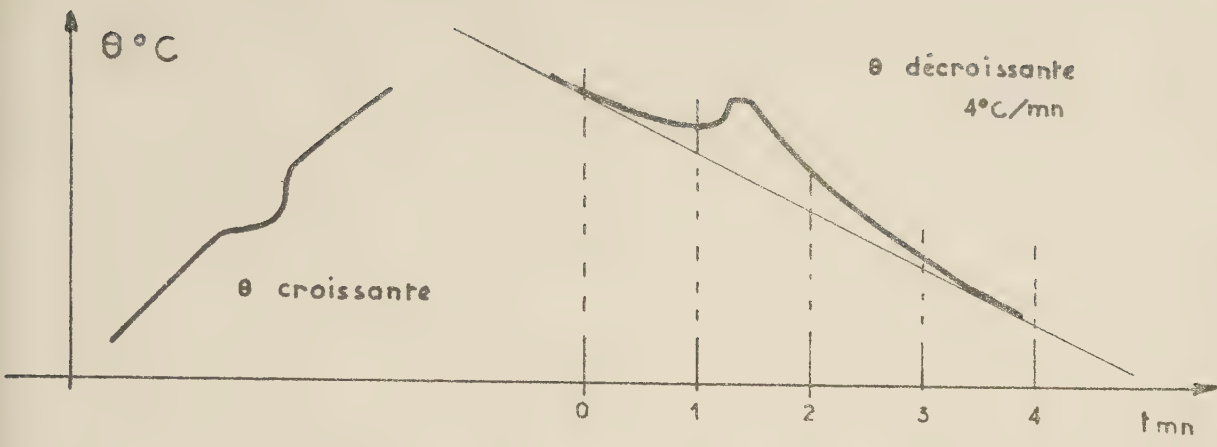
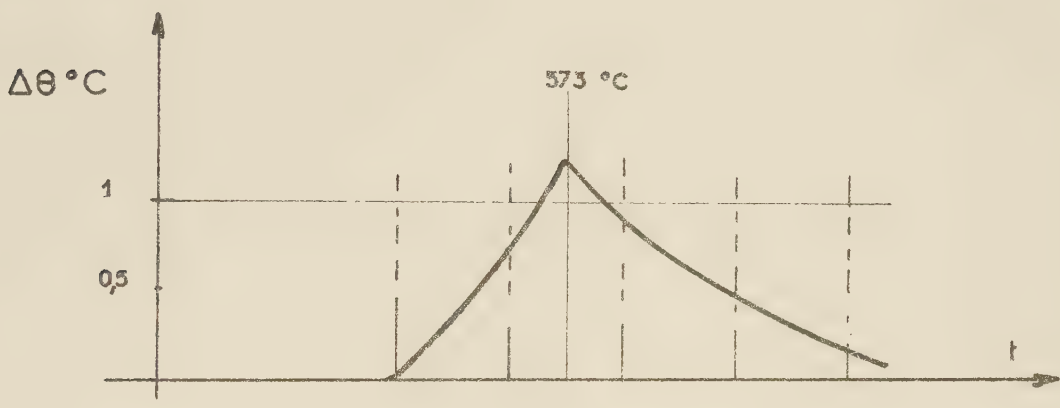


FIGURE 26



Pic différentiel (correspondance avec la fig. 26)

FIGURE 27

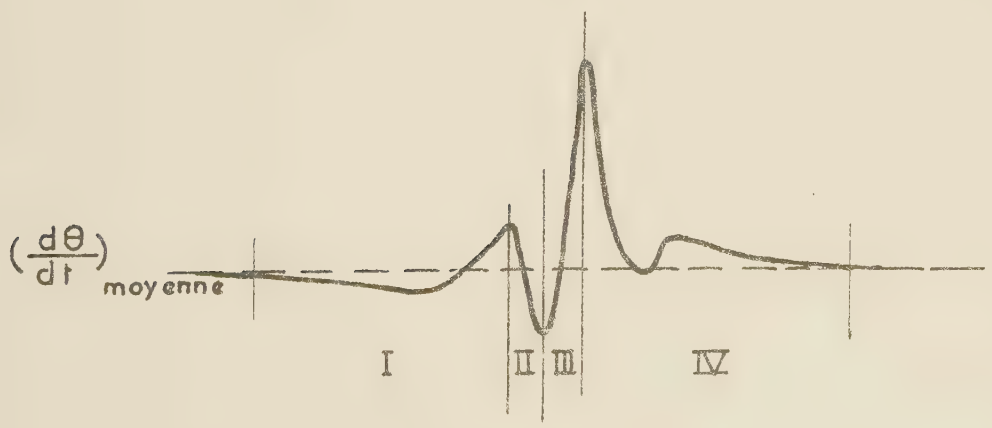


FIGURE 28

Nous retrouvons l'allure expérimentale de $\Delta\theta$. Ainsi on peut supposer que tout se passe comme si aux deux points de mesure, le matériau se transforme indépendamment l'un de l'autre.

Détermination de l'énergie de transformation

Nous sommes ensuite passés à l'aspect quantitatif de l'échange d'énergie au cours de la transformation. Nous avons déjà précisé plus haut que cette énergie dite de transformation était très faible, variable selon les auteurs, les méthodes de mesure, les échantillons, et surtout selon la vitesse à laquelle croît, ou décroît la température du matériau. Néanmoins, nous appuyant sur les calculs développés chapitre I, nous avons tenté de déterminer l'énergie totale W_T mise en jeu au cours du changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$. A chaque instant l'énergie libérée par unité de temps et unité de volume est $H(\theta)$; par unité de masse elle est $\frac{H(\theta)}{\rho}$.

L'énergie totale absorbée ou libérée par unité de masse entre les instants t_1 et t_2 , auxquels correspondent les températures θ_1 et θ_2 , vaut :

$$W_T = \int_{t_1}^{t_2} \frac{H(\theta)}{\rho} \cdot dt \quad (1)$$

θ étant fonction du temps t on a également :

$$W_T = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{H}{\rho} \cdot \frac{1}{\partial\theta/\partial t} \cdot d\theta \quad (2)$$

Les résultats expérimentaux permettent de calculer $H/\rho c$ à chaque température θ :

$$\frac{H}{\rho c} = \frac{\partial\theta}{\partial t} - D \cdot \frac{\Delta\theta}{(\Delta r)^2}$$

$\frac{\partial\theta}{\partial t}$ et $\Delta\theta$ sont déduits des enregistrements.

D a été mesurée (chapitre précédent) comme limite par extrapolation des valeurs déterminées avant et après la transformation.

Si $\frac{\partial\theta}{\partial t}$ est faible, cette quantité est sensible aux effets de la transformation. Les variations atteignent 100 %. On calcule alors point par point la courbe représentant $\frac{H/\rho}{\partial\theta/\partial t}$ en fonction de la température θ . On planimètre ensuite cette courbe entre les températures θ_1 et θ_2 pour obtenir W_T selon (2).

Mais si $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ ne varie que très peu autour d'une valeur moyenne calculée sur le domaine $[\theta_1, \theta_2]$, c'est-à-dire que l'amplitude de $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ étant élevée (variations très rapides de θ), les fluctuations dues à la transformation sont inférieures à 20 % de la valeur moyenne, on trace directement la courbe représentative de H/p . Le planimétrage de cette courbe entre les limites θ_1 et θ_2 conduit à la quantité :

$$W_{\theta} = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{H}{p} \cdot d\theta$$

La comparaison de (2) et (3) montre que :

$$W_r = \frac{W_{\theta}}{(\partial \theta / \partial t)_{\text{moy}}}$$

D'où le calcul de W_T à partir de W_{θ} et de la valeur moyenne de $\partial \theta / \partial t$.

Lorsqu'on dépouille les thermogrammes il est nécessaire de prendre certaines précautions : nous devons appliquer la correction signalée chapitre II page 27. Le point de référence est le couple n° 2. Sa température est supérieure (cas des températures croissantes), à celle de la jonction du couple 3, qui mesure effectivement θ , d'une quantité sensiblement égale à $\Delta \theta$ en supposant le gradient entre les couples 1 et 2 voisin de celui existant entre les couples 2 et 3.

Il est bien évident que cet état de fait complique l'analyse du phénomène surtout si celui-ci est quasi-isotherme. Lorsque les vitesses d'échauffement sont très élevées, on fait coïncider le minimum de $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ correspondant au ralentissement de θ , (consécutif à la transformation), avec le maximum de $\Delta \theta$ conséquence du ralentissement de θ au point de mesure alors que le détecteur n° 1 a dépassé cette zone.

RESULTATS

Essai 1332 - Echantillon REPV2

L'axe optique est dans le plan d'assemblage, mais il est perpendiculaire au diamètre sur lequel sont alignées les jonctions des détecteurs. Nous sommes donc dans un cas où il n'est pas nécessaire de faire de correction d'anisotropie.

La manipulation a été effectuée selon le principe général du choc thermique entre la température ambiante et 800° C. La zone de

perturbations dues à la transformation s'étend de 560° C à 595° C. La vitesse moyenne de montée en température est de l'ordre de 84° C/mn soit 1,40° C/s. Les fluctuations de $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ sont de l'ordre de 22 % de cette valeur. La courbe $\frac{H}{\rho}(\theta)$ présente la particularité d'être scindée en deux parties : l'une positive avec un maximum à 570° C, l'autre négative le maximum étant à 584° C. La différence de ces aires est négative. La transformation est endothermique.

Tous calculs faits, l'énergie totale mise en jeu entre 550 et 600° C est d'environ 0,07 cal/g. Elle est de l'ordre de grandeur de l'incertitude des mesures. Remarquons que l'interpolation des valeurs de D entre 560 et 600° C est responsable de l'allure de la courbe $\frac{H}{\rho}(\theta)$. De toutes manières les calculs correspondant aux différentes possibilités, variation linéaire de D entre 560 et 600° C, croissance brutale jusqu'à 573° C, puis valeur constante, conduisent à des résultats inférieurs à 1 cal/g.

Essai 1333 - Echantillon REPV2

Nous avons répété l'expérience avec le même échantillon. Cette seconde transformation $\alpha \rightarrow \beta$ présente les mêmes caractéristiques que la première :

- température croissante : 1,5° C/s soit 90° C/mn,
- domaine de transformation : 550 - 600° C,
- $\frac{H}{\rho}$ a la même allure que pour l'essai 1332 :
 - maximum positif à 574° C,
 - négatif à 584° C.

L'énergie totale mise en jeu entre 550 et 600° C est également du même ordre de grandeur :

$$W_T = 0,07 \text{ cal/g.}$$

Ces deux essais montrent que s'il existe une chaleur latente, elle est très faible. La trop grande vitesse de montée en température masque sous les variations de la diffusivité, les effets de l'absorption d'une énergie peu importante. Afin de préciser ces premiers résultats, nous avons effectué quelques expériences en faisant varier très progressivement la température du four, l'échantillon étant dans le four.

Essai 181212 - Echantillon R E P T

L'axe optique est perpendiculaire au plan d'assemblage. Là encore la diffusivité est bien définie.

La réduction à $2,5^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ de la vitesse d'évolution de θ permet de se rendre compte de l'effet de la transformation au sein de l'échantillon. La structure se modifie progressivement en fonction de la propagation de l'isotherme 573°C (ou 574°C , la température du maximum n'est pas définie à mieux que 1°C). Sur l'enregistrement de $\Delta\theta$ on constate la succession de deux phénomènes identiques : les détecteurs montés en opposition rendent tout d'abord compte de la transformation de la couche contenant le couple n° 1, puis celle contenant le couple n° 2 ; le gradient thermique est tel que ces deux phénomènes sont nettement séparés. Les enregistrements de θ et de $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ subissent l'influence des effets du changement de phase des couches extérieures, d'une manière atténuée par rapport aux conséquences de la transformation autour du couple n° 3. La netteté des accidents nous a permis de faire coïncider avec précision la température vraie, et $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ correspondant à l'instant de la mesure de $\Delta\theta$ au niveau du détecteur n°

La transformation ne couvre qu'une dizaine de degrés environ ($568-578^{\circ}\text{C}$). Les variations de part et d'autre sont négligeables, ce qui confirme l'importance de la vitesse de chauffage pour la détection d'une transformation.

On relève l'existence de deux pics d'énergie négative :

- l'un à $570,5^{\circ}\text{C}$ atteste de la transformation au voisinage du couple 1, mais ne peut être considéré comme valable car $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ enregistré ne correspond pas aux valeurs réelles.

- l'autre à 573°C , beaucoup plus franc a une amplitude plus élevée. Il correspond à environ $0,8\text{ cal/g}$.

L'énergie totale mise en jeu entre 568 et 578°C est de $0,3\text{ cal/g}$. Si on décale le niveau de $\frac{H}{\rho} \times \left(\frac{\partial t}{\partial \theta}\right)$ de $0,1\text{ cal}$, on obtient $0,8\text{ cal/g}$.

On constate donc l'existence d'une faible chaleur latente de l'ordre de grandeur de celle indiquée par Moser.

Essai 191222 - Echantillon REPT

Dans cette expérience nous avons étudié la transformation $\beta \rightarrow \alpha$

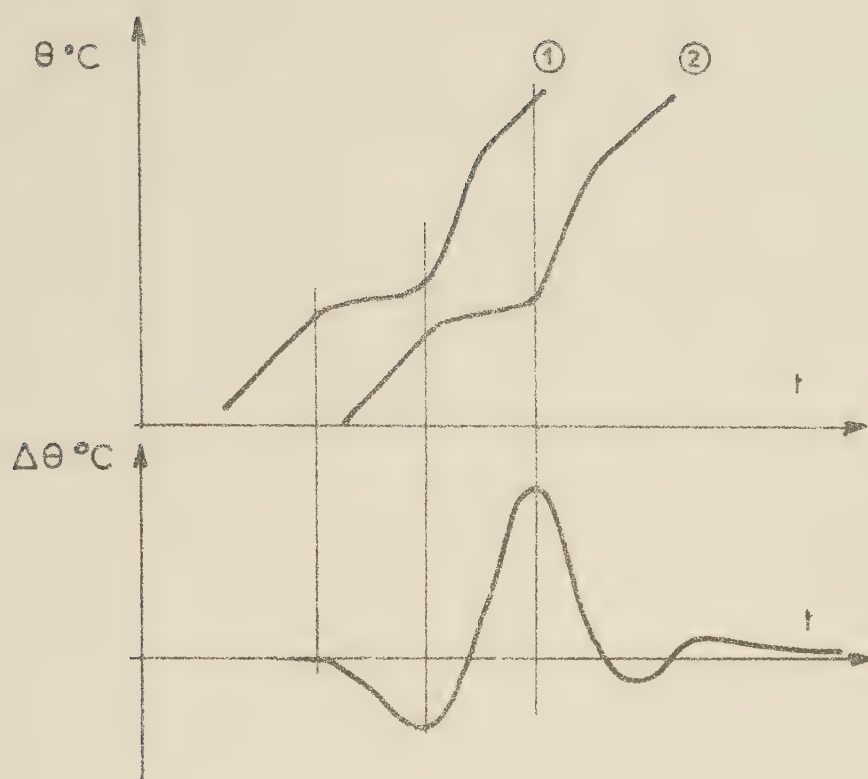


FIGURE 29

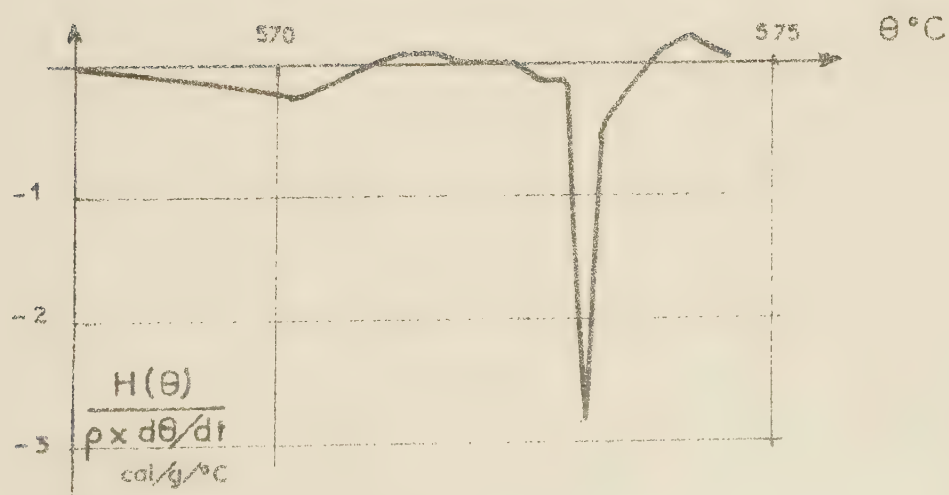


FIGURE 30 : Répartition de l'énergie

en température décroissante. La vitesse moyenne est de l'ordre de $2,4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$. La courbe représentative de $\frac{H}{\rho} / \frac{\partial \theta}{\partial t}$ présente un pic très marqué à 573°C (figure 30). Ce pic correspond au ralentissement très marqué de θ qui se maintient constant environ 2 secondes.

Le phénomène est exothermique dans le sens quartz $\beta \rightarrow$ quartz α ; l'énergie dégagée entre 568°C et 574°C est d'environ 1 cal/g . Le pic à lui seul représente environ $0,8\text{ cal/g}$.

Cet essai tend à prouver l'existence du dégagement d'une chaleur latente à 573°C .

Essai 19124 - Echantillon REPT

On opère cette fois en température croissante avec une vitesse de $3^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ environ.

La courbe $\frac{H}{\rho} / \frac{\partial \theta}{\partial t}$ présente un pic endothermique à 573°C . L'énergie correspondante est d'environ $0,5\text{ cal/g}$.

On peut remarquer que l'interprétation personnelle de la variation de D entre 560 et 600°C n'a qu'une influence réduite sur le résultat final contrairement aux résultats constatés lors des expériences à grande vitesse.

Essais à vitesses très réduites

Lorsque $\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0,2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ on ne décèle plus aucun effet, dû à la transformation, sur l'enregistrement de $\Delta\theta$. La sensibilité n'est plus suffisante pour détecter l'existence d'un effet réparti sur un certain domaine de températures.

Si le changement de phase $\alpha \rightarrow \beta$ s'effectue avec absorption d'une chaleur latente (isotherme) on devrait relever des fluctuations de $\Delta\theta$ au voisinage du point de transition.

Conclusion

La valeur mesurée de l'énergie de transformation W_T est extrêmement faible et dépend essentiellement des conditions de mesure. Il faut toujours préciser l'écart de température sur lequel a été effectué la détermination. Nos mesures conduisent à une valeur maximum de l'ordre de 1 cal/g ($568 - 574^{\circ}\text{C}$). Le pic, au voisinage de 573°C , représente 80% de l'énergie totale absorbée, mais lorsque la vitesse d'évolution de

Θ est trop grande ou trop faible, W_T est voisin de zéro.

Ces valeurs de l'énergie totale mise en jeu correspondent à celles publiées dans les nombreuses études traitant de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz. Certains auteurs affirment l'existence d'une chaleur latente, d'autres le réfutent. En particulier Sinelnikov classe cette transition dans le domaine des transformations du second ordre. Il met sur le compte de la variation importante de chaleur spécifique les énergies mesurées dans un certain domaine. Il est bien évident (figure 24) que la courbe $C(\Theta)$ tracée d'après ses résultats diffère des autres courbes. Et si l'on se réfère aux courbes d'analyse enthalpique différentielle (57, 55) on s'aperçoit que le planimétrage de $C(\Theta)$ entre les limites de la mesure de 1,75 cal/g, compte tenu de la correction de la ligne d'origine, correspond à cette valeur de l'énergie.

Cependant nous avons calculé $\frac{H}{\rho}$ soit avec les valeurs de C_p rapportées par Moser, soit avec celles de Sinelnikov ; nous avons relevé des écarts de 0,2 cal/g.

D'autre part, il est assez troublant que lorsque la vitesse $\frac{\partial \Theta}{\partial t}$ diminue, les effets s'estompent pour finalement disparaître. Lakodey (57), Sabatier (24) ont également observé ce phénomène. Ceci confirme la thèse de Sinelnikov.

Nous devons apprécier nos résultats à leur juste valeur, car détecter 1 cal/g, cela correspond à l'erreur commise sur la détermination de D, et sur les mesures et calculs relatifs à l'essai considéré.

Nous pensons que cette transformation du second ordre, ou transformation de seconde coordination avec déplacement d'atomes se manifeste par une évolution très rapide de la chaleur spécifique entre 565 et 580°. L'effet coopératif du réarrangement atomique provoque au voisinage de 573° C - 574° C une absorption rapide de l'énergie nécessaire à la constitution de la structure β . C'est cette énergie que l'on a détectée et mesurée.

CHAPITRE V I

ETUDE DE LA RESTITUTION DE L'ENERGIE WIGNER

EMMAGASINEE DANS L'OXYDE DE BERYLLIUM

En 1944 Wigner a remarqué que dans un réacteur nucléaire les substances cristallines soumises à l'irradiation de particules énergétiques telles que les neutrons, et au contact des produits de fission, subissent des altérations d'origines variées. Les trois principaux effets constatés sont (60) :

- l'effet d'ionisation,
- les effets de transmutation et de fission : on assiste à la formation d'impuretés qui désorganisent partiellement le réseau.
- l'effet de déplacement : une particule incidente quelconque, animée d'une certaine vitesse, perd tout ou partie de l'énergie correspondant à cette vitesse, au cours de chocs élastiques avec les atomes du réseau. Ces chocs peuvent alors provoquer le déplacement des atomes collidés, si l'énergie apportée par la particule est supérieure au seuil de déplacement E_j . Seitz a élaboré une théorie des déplacements d'atomes résultant de l'irradiation : la particule incidente produit des atomes de recul tout le long de son parcours ; si l'énergie qui leur est transmise est suffisante (c'est-à-dire si elle est supérieure à l'énergie minimum de déplacement E_j), ceux-ci donnent à leur tour naissance à des atomes de recul secondaires, etc....

L'influence prépondérante de l'un de ces trois points est fonction de la nature du corps étudié. C'est pourquoi il est nécessaire d'entreprendre une étude détaillée du comportement de chacun des matériaux de construction des réacteurs en vue d'en connaître les possibilités et les limites d'utilisation.

Dans le cas du graphite, employé comme modérateur dans de nombreux réacteurs, les deux premiers effets ont une importance négligeable devant les déplacements dus aux neutrons rapides, qui se concrétisent par la formation de défauts dans la structure ordonnée du matériau.

Il en est de même pour l'oxyde de béryllium dont le réseau cristallin est perturbé par l'apparition de lacunes, d'atomes interstitiels, et de défauts plus complexes (pointes thermiques très localisées provoquées par des oscillations d'atomes ayant reçu une énergie inférieure à E_j) lorsqu'il est soumis au rayonnement neutronique.

En outre les neutrons rapides, selon leur énergie, provoquent des réactions nucléaires du type $(n, 2n)$ avec production d'hélium ou des réactions de type (n, α) avec libération d'hélium et de tritium. De nombreux chercheurs ont signalé la présence d'atomes d'hélium et de tritium en des sites préférentiels ; ceux-ci modifient la structure du matériau irradié.

Les défauts dus à l'irradiation se manifestent par des variations importantes des propriétés chimiques, physiques et mécaniques. On peut citer par exemple (14) :

- l'augmentation inégale des constantes réticulaires entraîne une dilatation anisotrope du réseau : le paramètre a est pratiquement constant ($\frac{\Delta a}{a} = 3/10\ 000$) alors que le paramètre c varie de $3/1000$.

- la variation relative de la longueur des éprouvettes qui atteint $0,5$ à 3% , due à la dilatation du réseau et à la précipitation de gaz produits de fission, ainsi qu'à une légère décohésion s'accompagnant d'une fissuration des grains.

- la chute des caractéristiques mécaniques des frittés (résistance à l'écrasement par exemple).

- la diminution notable de la conductibilité thermique selon l'intensité du flux neutronique reçu. La valeur tombe à 50% de la valeur mesurée avant irradiation.

- l'évolution de la chaleur spécifique liée à toutes ces transformations (sans en connaître les effets quantitatifs).

- enfin, la désorganisation du réseau est accompagnée d'une accumulation d'énergie qui se traduit par une augmentation de l'énergie interne du matériau. Les atomes occupent normalement des positions d'équilibre caractérisées par une valeur minimum de l'énergie potentielle ; sous l'action des particules incidentes, ils sont déplacés des noeuds du réseau et émigrent alors en des positions auxquelles sont attachées des valeurs supérieures de l'énergie, d'où augmentation de l'énergie potentielle totale, donc de l'énergie interne.

Remarque : Si la température d'irradiation est suffisante, la réorganisation du réseau a lieu sous irradiation.

Lorsqu'on fait subir au matériau irradié un traitement thermique de recuit selon un processus convenable, dans un domaine de températures donné, on retrouve plus ou moins les valeurs caractéristiques de ses propriétés avant irradiation. Il y a restauration du matériau et en particulier restitution de l'énergie accumulée.

Notre étude porte sur cette restitution d'énergie, dite "énergie Wigner", emmagasinée dans des échantillons d'oxyde de béryllium fritté, irradié au C.E.N. de Saclay. Quelques résultats ont été publiés récemment:

l'amplitude du phénomène est étroitement liée aux conditions de l'irradiation ; dose et température; l'énergie totale libérée dans un calorimètre à chute est relativement faible

- 18 cal/g, entre 25 et 1450° C pour un flux de $2,2 \cdot 10^{20} n_r/\text{cm}^2$ à une température de 400° C, d'après (15).

- 21 cal/g, entre 50 et 1 200° C, flux de $2,2 \cdot 10^{20} n_r/\text{cm}^2$ à une température de 400° C.

- 3,2 cal/g, entre 50 et 1 200° C, flux de $0,6 \cdot 10^{19} n_r/\text{cm}^2$

- 7 cal/g, " " $3 \cdot 10^{19}$ "

- 8,1 cal/g, " " $4 \cdot 10^{19}$ "

à une température < 100° C, d'après (16).

Ces chiffres montrent que l'énergie est beaucoup plus faible que celle emmagasinée par le graphite (jusqu'à 6 Kcal/mole). Ceci s'explique en considérant sur le tableau suivant (d'après 60) le nombre N d'atomes déplacés par un neutron d'énergie initiale 2 Mev ralenti jusqu'à l'arrêt par une série de chocs élastiques:

	ϕ_f	N_c	N
Graphite	0,158	104	1870
BeO	0,209	79	484

ϵ énergie perdue à chaque collision,
 N_c nombre de collisions nécessaires pour ralentir le neutron incident jusqu'au niveau thermique.

En première approximation, pour de très faibles doses, l'énergie emmagasinée dans BeO est fonction du nombre N, qui représente les défauts créés et par conséquent les modifications apportées à l'énergie interne. Si le flux de neutrons est de même intensité, cette énergie doit être théoriquement 4 fois plus faible dans BeO que dans le graphite. Experimentalement on constate un écart plus important :

BeO : 20 cal/g	environ	pour une dose de	$2,2 \cdot 10^{20}$	n_r/cm^2
Graphite : 185 cal/g	"	"	$1,1 \cdot 10^{20}$	"
Diamant : 370 cal/g	"	"	"	"

Certains chercheurs ont tenté de relier mathématiquement l'énergie emmagasinée E au flux de neutrons responsables des défauts. Ainsi V. Bethe (62), reprenant une interprétation proposée par F. Mazzolini considère que l'accumulation d'énergie dans le graphite est en relation directe avec le processus de ralentissement des neutrons rapides au cours de heurts élastiques. La transmission de l'énergie d'une particule à la cible dépend essentiellement de l'énergie de la particule et de la masse atomique de la cible (Seitz, Harrison, Pearse) ; on détermine le seuil à partir duquel il n'y a plus création de défauts, mais seulement transformation de l'énergie cinétique en émission thermique à partir des vibrations de la cible. Pour un matériau donné et pour une valeur de l'énergie des neutrons incidents on établit (62) l'équation donnant l'énergie Wigner emmagasinée :

$$E = E_1 \left(1 - e^{-\frac{\alpha}{E_1} L} \right) \quad (1)$$

E : énergie accumulée dans le matériau correspondant à l'énergie reçue L fonction de la dose de neutrons,

E_1 : valeur asymptotique de E pour une énergie reçue tendant vers l'infini ; E_1 est une constante pour une température donnée.

α : coefficient adimensionnel, constant à température donnée égal au rapport de l'énergie produite dans un matériau par un neutron ralenti de 2 Mev jusqu'au niveau thermique, produisant N défauts, à l'énergie cédée par ce neutron.

L'énergie nécessaire au déplacement d'un atome, donc à la création d'une paire lacune-interstitiel dans l'oxyde de béryllium est au minimum de 25 ev, qui correspondent à $9,5 \cdot 10^{-19}$ cal. Chaque neutron ralenti de 2 Mev à 0,025 ev, énergie correspondant au niveau thermique, libère $7,65 \cdot 10^{-14}$ cal. Au cours de ce ralentissement, chaque neutron crée environ 454 paires de défauts (tableau ci-dessus). L'énergie cédée au réseau est donc de :

$$454 \times 9,5 \cdot 10^{-19} = 0,475 \cdot 10^{-15} \text{ cal.}$$

Par conséquent :

$$\alpha = \frac{0,475 \times 10^{-15}}{7,65 \times 10^{-14}}$$

$$\alpha = 6,2 \cdot 10^{-3}$$

Pour calculer l'énergie E engendrée par l'apport d'énergie L, il faut connaître E_1 . Malheureusement les renseignements connus jusqu'à présent ne permettent pas de déterminer E_1 avec certitude. Roux par exemple, trace la courbe énergie E en fonction de la dose dans un domaine restreint (figure 31). Néanmoins à partir de ses 3 séries de mesures, nous avons calculé l'énergie E_1 correspondante. Transformons l'équation (1) :

$$\text{Log } \frac{E_1 - E}{E_1} = -\frac{\alpha}{E_1} L$$

Si on irradie le matériau à la même température selon 2 doses telles que $L' = 2 L$ (énergies E et E' correspondantes) on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Log } \frac{E_1 - E}{E_1} = -\frac{\alpha}{E_1} L \\ \text{Log } \frac{E_1 - E'}{E_1} = -\frac{\alpha}{E_1} L' \end{array} \right.$$

Avec

$$L = \frac{1}{2} L' = -\frac{E_1}{\alpha} \text{Log } \frac{E_1 - E}{E_1}$$

$$\text{Log } \frac{E_1 - E'}{E_1} = 2 \text{Log } \frac{E_1 - E}{E_1}$$

Soit :

$$\frac{E_1 - E'}{E_1} = \left(\frac{E_1 - E}{E_1} \right)^2$$

D'où :

$$E_1(E_1 - E') = E_1^2 - 2EE_1 + E^2$$

Et :

$$E_1 = \frac{E^2}{2E - E'}$$

Si les taux sont respectivement 2 et $4 \cdot 10^{19} \text{ n}_r/\text{cm}^2$ on trouve

$$E_1 \approx 250 \text{ cal/Mole.}$$

Si les taux sont 1,5 et $3 \cdot 10^{19} \text{ n}_r/\text{cm}^2$ on a alors :

$$E_1 = 220 \text{ cal/Mole.}$$

Nous accordons un crédit limité à ces valeurs, car on calcule l'énergie emmagasinée à partir des énergies effectivement restituées, en supposant qu'il y a restauration complète du matériau, ce qui n'est pas le cas. Un recuit limité ne permet pas de mettre en évidence la totalité du phénomène :

une fraction de cette énergie emmagasinée, l'énergie de décohésion, peut être restaurée au bout d'un temps très long, et il y a eu formation de produits de fission qui se rassemblent et créent des défauts permanents. Il est certain que la courbe Energie en fonction de la dose tend asymptotiquement vers une certaine limite E_1 qui représente une sorte de saturation de défauts. Au delà d'une certaine dose on ne crée plus de nouveaux défauts, car la probabilité de rencontre d'une particule avec un atome non déplacé diminue beaucoup ; on risque même de provoquer une guérison partielle par le déplacement d'atomes de positions interstitielles vers des positions normales du réseau.

Le mécanisme de la restauration d'un matériau irradié est essentiellement différent de celui de la formation des défauts. En effet l'activation de la température se substitue à celles des particules : les lacunes, et tout les interstitiels ne possédant qu'une faible énergie d'activation, sont susceptibles de diffuser facilement. Il y a donc réarrangement de défauts, formations de groupes de défauts (bi-lacunes, tri-lacunes, groupes plus complexes), sublimation d'atomes à la surface, décohésion du matériau par rassemblement des produits de fission (tritium, hélium), etc.. Tous ces

phénomènes modifient la stabilité du matériau, car la stabilité des groupes de défauts est supérieure à celle des défauts isolés. Il en résulte la non-uniformité de la restitution d'énergie en fonction de la température d'où la nécessité d'étudier la cinétique de la guérison.

Dans le cas du graphite, de nombreux auteurs ont mis en évidence l'existence de pics d'énergie à diverses températures et en ont suggéré des explications à partir des conditions d'irradiation et de recuit, température, durée, vitesse d'évolution du traitement (63).

Notre étude sera donc axée sur l'analyse de la restitution de l'énergie Wigner dans des pastilles d'oxyde de béryllium irradiées aux neutrons. Nous étudierons l'influence de ce dégagement d'énergie sur les enregistrements, son évolution au cours de recuits successifs. Nous comparerons également le matériau guéri au matériau témoin de même densité.

Echantillons

Nous disposons d'échantillons constitués de pastilles de 12 et 16 mm de diamètre dont l'usinage a été effectué à l'atelier de la section d'Etudes des Réfractaires au C.E.N. de Saclay :

- carottage dans des briques d'oxyde de béryllium fritté naturel (+CaO) de densité :

$$d = 2,67 \text{ g/cm}^3,$$

$$d = 2,83 \text{ g/cm}^3$$

et fritté sous charge de densité voisine de la densité théorique :

$$d = 3 \text{ g/cm}^3.$$

- surfaçage des pastilles après tronçonnage.
- réalisation des rainures.

Ces échantillons ont été irradiés à froid en Octobre-Novembre 1961. Ils faisaient partie du programme d'irradiation J62 au coeur de la pile Triton emplacement LEGA 151. Le flux rapide intégré prévu est de $2 \cdot 10^{19} \text{ n}_r/\text{cm}^2$, donc relativement faible.

Remarque :

On constate qu'après passage en pile, les échantillons fritté naturel primitivement blanchâtres se colorent en brun grisâtre de par la

formation de centres de couleurs. Lors du recuit de restauration ils retrouvent leur couleur d'origine.

Les échantillons frittés sous charge ne subissent aucune altération en pile et conservent la couleur gris anthracite. Mais au cours de recuits successifs ils blanchissent en présentant des zones brunes.

Cette évolution de l'aspect extérieur est sans doute dû à la présence de traces de carbone apportées par les matrices de graphite utilisées pour le frittage.

1 - Conditions de l'étude

Nous avons déjà souligné, chapitres III et IV, les difficultés nées du très faible niveau de $\Delta\theta$, étant donné que l'on opère sur un matériau possédant une très bonne diffusivité thermique. $\Delta\theta$ est très sensible à toutes perturbations parasites, à toute dissymétrie des conditions de l'échauffement de l'échantillon, des gaines de protection, des zones de passage des couples entre l'échantillon et les gaines, à toute évolution des contacts pastilles-détecteurs causée par les dilatations et aggravée par la déformation anisotrope du matériau (61).

L'amplitude réduite de l'énergie totale libérée rend difficile le calcul de la fonction $H(\theta)$. En effet, si la sensibilité de la méthode permet de détecter les conséquences de la guérison et d'en apprécier les différentes étapes, le domaine de températures sur lequel se produit la transformation est très vaste et les effets très étalés. Les chapitres précédents ont montré que le calcul de $H(\theta)$ est possible dans la mesure où l'on connaît le coefficient de diffusivité thermique ce qui n'est pas le cas.

Toutefois il est possible d'observer la variation de diffusivité thermique apparente au cours de recuits successifs et de faire des comparaisons entre les valeurs obtenues pour des échantillons témoins, des échantillons en cours de restauration, et des échantillons guéris.

Lors des premiers traitements de recuits d'échantillons témoins frittés sous charge, nous avons constaté la présence d'accidents imprévus. On peut les attribuer au fait que ces échantillons n'ont pas subi de traitement de stabilisation (les échantillons ayant été irradiés sans recuit

préalable, nous avons conservé les témoins dans le même état) et peut-être également à l'oxydation du carbone contenu dans le matériau. Au cours du recuit de stabilisation on renforce la cohésion des grains afin de consolider le frittage du matériau par réarrangement. Ceci provoque au sein du solide, le dégagement ou l'absorption de petites quantités d'énergie qui perturbent localement les équilibres d'énergie. Les accidents observés correspondent donc à ces variations d'énergie interne.

Les différentes propriétés du matériau sont inégalement guéries ; certaines le sont plus rapidement que d'autres : la conductibilité thermique par exemple est restaurée après 4 h à 1200° C, la chaleur spécifique moyenne entre 0 et 1400° C est identique à celle du matériau témoin après 10 minutes à 1450° C (15). Certaines propriétés sont particulièrement rétives à la guérison, la résistance mécanique à l'écrasement par exemple. D'autre part si le matériau a atteint un stade avancé de décohésion, l'énergie emmagasinée ne sera pas restituée intégralement, car les liaisons détruites ne peuvent être reconstruites qu'au cours de longs traitements thermiques et on ne peut faire disparaître les gaz occlus.

Il est donc impossible de parler de guérison complète. L'expérience seule peut montrer que les propriétés du matériau sont restaurées lorsqu'elles sont identiques à celles du matériau témoin. A chaque essai il est nécessaire d'indiquer exactement les conditions du traitement de restauration et de préciser le critère de cette restauration.

L'examen des résultats rapportés par Roux (16), indique une dispersion des valeurs de l'énergie restituée de 50 % autour de la valeur moyenne :

- dose : $4 \cdot 10^{19}$ n_p/cm^2 ,
- énergie : 140 et 300 cal/Mole,
- moyenne : 220 cal/Mole.

Elle est imputable en partie à l'erreur de mesure et à la non similitude des caractéristiques des échantillons : densité, dose de rayonnement effectivement reçu.

2 - Etude de la guérison d'un échantillon

Dans ce qui suit, nous allons analyser les effets de la libéra-

tion d'énergie au cours de recuits successifs. Nous utilisons les résultats des essais 1151, 1152, 1153 et 1251 effectués avec l'échantillon n° 315-316 de densité $d = 3 \text{ g/cm}^3$, matériau fritté sous charge dont les rainures sont disposées d'un même côté de la rainure centrale.

La température sur l'axe du moufle du four, au centre, est d'environ 1500°C ; on procède à des recuits d'environ dix minutes, temps au bout duquel on trempe l'échantillon à l'air.

a - Analyse des effets de la guérison sur les enregistrements

La courbe représentant la température $\theta(t)$ a la même allure que la courbe correspondante obtenue lors d'un essai avec un échantillon témoin ; la libération d'énergie est trop largement étalée pour avoir une influence observable sur l'enregistrement.

Par contre on constate un léger écart sur la vitesse de montée en température $\frac{\partial \theta}{\partial t}$. Elle est supérieure d'environ 5 % à celle du matériau guéri, le pic est beaucoup plus franc, on atteint rapidement le maximum : 40 s au lieu de 1 minute. En effet les conditions de l'échauffement ne sont pas les mêmes :

- aspect extérieur différent, l'échantillon blanchit au cours de la guérison (ce phénomène est beaucoup plus visible avec les échantillons frittés naturels) ; le coefficient d'absorption (α_e) du matériau à guérir est différent de celui du matériau guéri.

- conductivité thermique 3 à 4 fois plus faible que celle du matériau témoin.

- la diffusivité thermique et la chaleur spécifique sont également différentes.

Théoriquement la pente de $\theta(t)$, donc $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ est fonction du coefficient : $2 \frac{F_{0D}}{K R}$ (chapitre III), F_0 étant lui-même fonction de α_e . Par conséquent, il est normal que $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ soit modifiée.

L'examen du thermogramme différentiel $\Delta\theta$ est le plus fécond en résultats quantitatifs. La présence d'accidents, changements de pente, pics et creux, montre l'existence d'anomalies dans la propagation de l'énergie calorifique : si la conduction seule assure l'échauffement du matériau, le thermogramme est régulier, mais si des sources internes d'énergie

gie se manifestent, absorption ou dégagement de chaleur, leur composition avec l'énergie de conduction altère plus ou moins la régularité de $\Delta\theta$.

Considérons l'expression de $H(\theta)$,

$$H(\theta) = \rho c \frac{\partial \theta}{\partial t} - \kappa \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}$$

et examinons l'effet des variations de $\Delta\theta$ (les autres paramètres étant constants) :

- Si $\Delta\theta$ augmente, la quantité $-\kappa \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}$ augmente par rapport à la valeur correspondant à l'échauffement par conduction ; $H(\theta)$ est négative, l'énergie est absorbée par le matériau ;

- Si $\Delta\theta$ diminue, l'énergie est libérée dans le matériau. Par conséquent, un pic correspond à une absorption de chaleur alors qu'un creux indique un dégagement de chaleur.

Sur l'enregistrement de $\Delta\theta$, essai 1151 (figure 32), on relève à environ 700° C un changement de pente correspondant à un dégagement progressif d'énergie. Au voisinage de 1200° C le thermogramme présente une série de fluctuations indiquant des modifications à l'intérieur du matériau. A partir de 1450° C on retrouve une allure beaucoup plus régulière. Enfin, il semble que vers 1480° C on ait une légère absorption d'énergie laissant présager un refrittage du matériau à plus haute température.

Remarque : La détection et l'analyse des effets de la libération d'énergie Wigner sous l'action de la chaleur sont essentiellement basées sur l'examen du thermogramme $\Delta\theta$. Malheureusement il est très rare d'obtenir un enregistrement aussi bon que celui de l'essai 1151 ; nous sommes conduits à émettre des réserves quant à la reproductibilité des expériences lorsqu'on change les conditions de manipulation, en particulier lorsqu'on change d'échantillon.

b - Evolution du thermogramme $\Delta\theta$ au cours de recuits successifs

Nous comparons les thermogrammes obtenus au cours des essais 1151, 1152, 1153, 1251, essais effectués dans les mêmes conditions : température du four identique, aucune modification du calorifuge, échantillon non déplacé.

Nous constatons qu'au cours du second recuit (1152) il subsiste encore des accidents dans la zone haute température à partir de 1300° C. Lors du troisième recuit (1153) l'enregistrement de $\Delta\theta$ ne présente plus ces

fluctuations (figure 32).

Dans le tableau suivant nous avons réuni les caractéristiques des essais :

N°	durée	Temp. Maxim.	Caractéristiques de l'enregistrement de $\Delta\theta$
1151	12 mn	1490° C	Premiers symptômes vers 700° C. Fluctuations intenses vers 1200° C jusqu'à 1450. Retour à partir de 1450° C. Absorption vers 1480° C.
1152	12 mn	1490° C	Pic beaucoup moins brutal (D supérieure). Déclenchement vers 1000° C. Fluctuations entre 1300 et 1470 (moins élevées). Retour progressif à partir de 1470.
1153	8 mn	1470° C	Accident de calorifuge à moyenne température Régularité du thermogramme à partir de 800°
1251	10 mn	1480° C	Accident de calorifuge à moyenne température Régularité.

c - Evolution de la diffusivité apparente du matériau

Etant donné que les effets de la restauration possèdent de faibles amplitudes, nous calculons la diffusivité apparente du matériau au cours des recuits de restauration. Elle nous renseigne avec assez de précision sur le sens de variation de l'énergie mise en jeu et sur sa nature (absorption ou dégagement) car :

- si $\Delta\theta$ croît, la diffusivité apparente décroît.
- si $\Delta\theta$ décroît, la diffusivité apparente croît.

Par conséquent un accroissement de diffusivité est le signe de l'apparition d'un dégagement de chaleur, alors qu'une absorption se concrétise par une décroissance de la diffusivité.

Nous avons calculé la diffusivité thermique apparente à partir des résultats des trois essais 1151 - 1152 - 1153, et avons tracé les courbes correspondantes sur la figure 33.

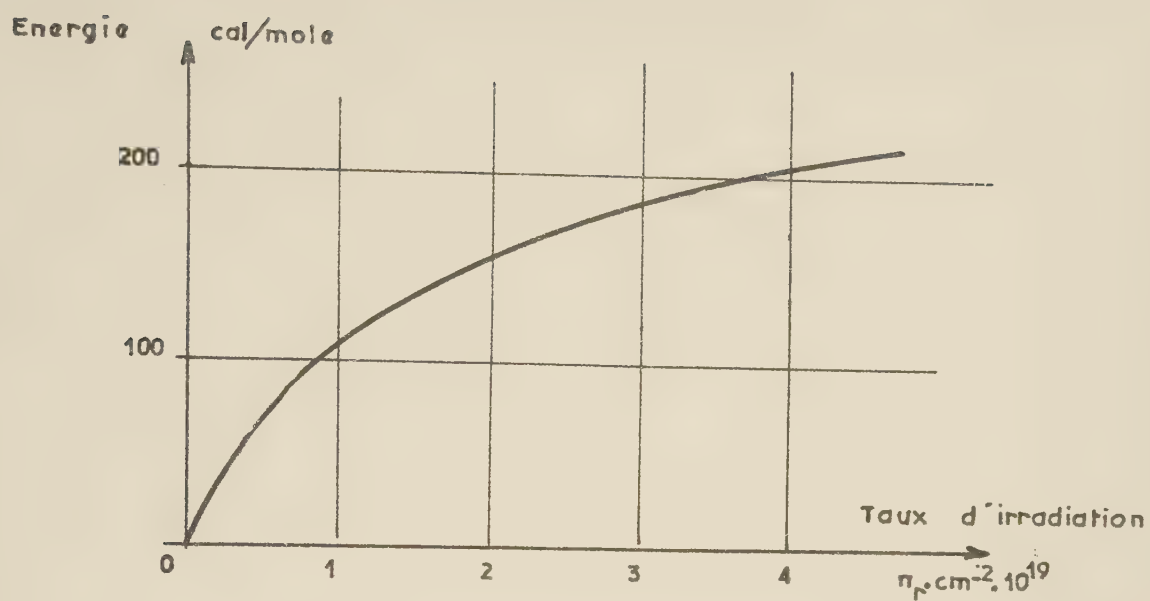
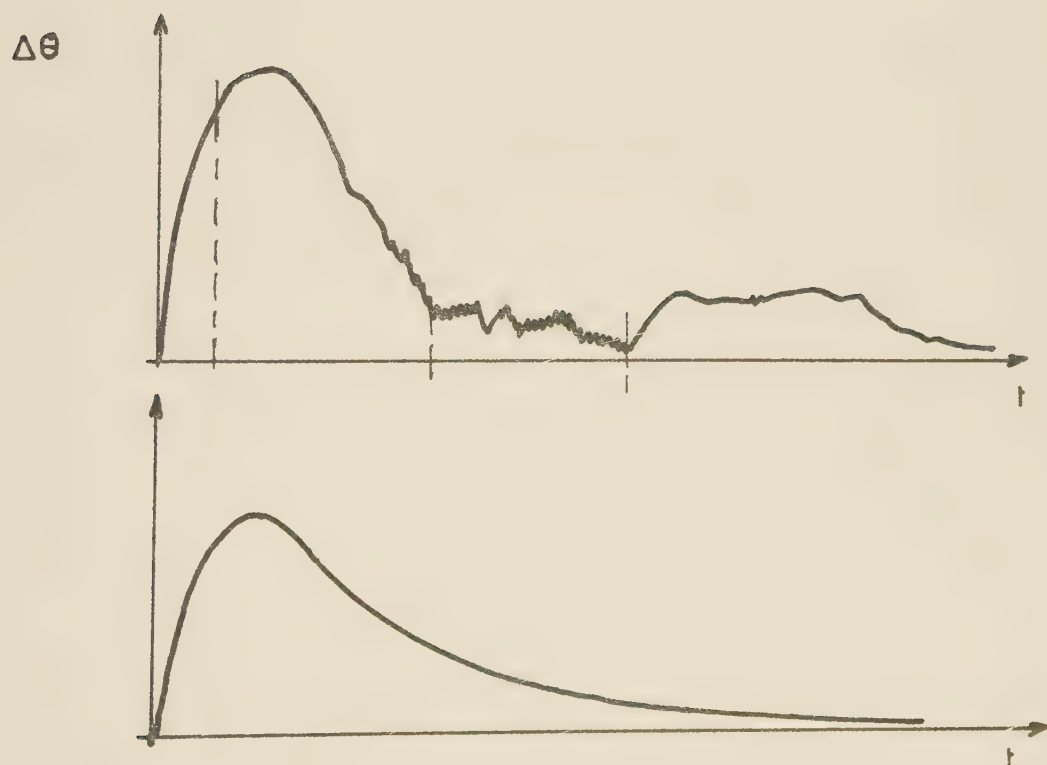


FIGURE 31



Guérison de BeO : thermogramme $\Delta\theta$

FIGURE 32

Le tableau suivant contient les valeurs caractéristiques de la diffusivité :

θ	100	300	500	600	700	800	850	900
Essai 1151	0,0075	0,00415	0,00315	0,00312	0,00304	0,00285	0,00275	0,00272
Essai 1152	0,011	0,00500	0,00390	0,00340	0,00300	0,00277	0,00267	0,00260
Essai 1153	0,012	0,00500	0,00390	0,00340	0,00300	0,00277	0,00267	0,0060

θ	950	1050	1100	1200	1300	1350	1400	1450
Essai 1151	0,00270	0,00248	0,00260	0,00284	0,00260	0,00328	0,00320	0,00220
Essai 1152	0,00260	0,00230	0,00234	0,00238	0,00232	0,00233	0,00290	0,00237
Essai 1153	0,00240	0,00235	0,00230	0,00230	0,00235	0,00240	0,00240	0,00240

On constate tout d'abord qu'à basse température la diffusivité est plus faible que celle du matériau guéri. A 100° C le rapport entre matériau guéri et matériau à guérir est d'environ 1,50, il passe à 1,20 à 300° C et à 1,07 à 500° C. Il est de 1 autour de 550° C. Par conséquent le matériau se modifie progressivement à partir des basses températures. Le coude de la courbe représentative est très prononcé à partir de 300° C marquant le début de l'évolution du réseau cristallin du matériau.

A partir de 700° C se manifeste le dégagement d'énergie avec un premier pic à 950° C, un second d'amplitude plus élevée à 1200° C, le dernier relativement important entre 1350 et 1400° C suivi d'une absorption brutale mais douteuse du fait de l'imprécision des enregistrements dans cette zone.

d - Evaluation de l'énergie mise en jeu

On a :

$$\frac{H(\theta)}{\rho c} = \frac{\partial \theta}{\partial t} - D \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}$$

où D est la diffusivité du matériau guéri.

$$\frac{H(\theta)}{\rho c} = \left[\frac{\partial \theta / \partial t}{\Delta \theta / (\Delta r)^2} - D \right] \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}$$

La première quantité du second membre représente la diffusivité apparente du matériau au cours de l'essai :

$$H(\theta) / \rho c = (D_{app.} - D_{gué.}) \frac{\Delta \theta}{(\Delta r)^2}$$

Nous avons tenté de calculer l'énergie totale mise en jeu au cours du recuit entre 700 et 1450° C en utilisant la méthode explicitée chapitre précédent :

$$W_T = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{H(\theta)}{\rho} \cdot \frac{1}{\partial \theta / \partial t} \cdot d\theta$$

On connaît $\frac{H}{\rho c}$, $\partial \theta / \partial t$; prenons pour c la valeur moyenne entre 700 et 1450° C (11) :

$$C_m = 0,5 \text{ cal/}^\circ\text{C.g.}$$

On calcule point par point $\frac{H}{\rho c} \times \frac{1}{\partial \theta / \partial t}$. On trace la courbe représentant cette quantité (figure 34) en fonction de la température, on planimètre et on calcule W_T , tel que :

$$W_T = C_{moy} \times \int_{\theta_1}^{\theta_2} \frac{H}{\rho c} \cdot \frac{1}{\partial \theta / \partial t} \cdot d\theta$$

W_T est une valeur approchée, car C varie d'une part avec la température et d'autre part avec la nature du matériau (témoin, irradié, guéri).

Pour l'échantillon considéré, de densité $d = 3 \text{ g/cm}^3$, irradié à froid par un flux de $2 \cdot 10^{19} \text{ n}_r/\text{cm}^2$, on obtient :

$$W_T \simeq 3,3 \text{ cal/g.}$$

Cette valeur est de l'ordre de grandeur de la valeur prévue sur la courbe fig. 31 : 6 cal/g. L'écart est imputable à des valeurs trop faibles des diffusivités thermiques (2 fois environ).

e - Cinétique de la libération d'énergie

Des paragraphes précédents nous tirons les conclusions suivantes :

A basse température jusqu'à environ 600° C se produit un réarrangement de la structure du matériau se concrétisant par une évolution de

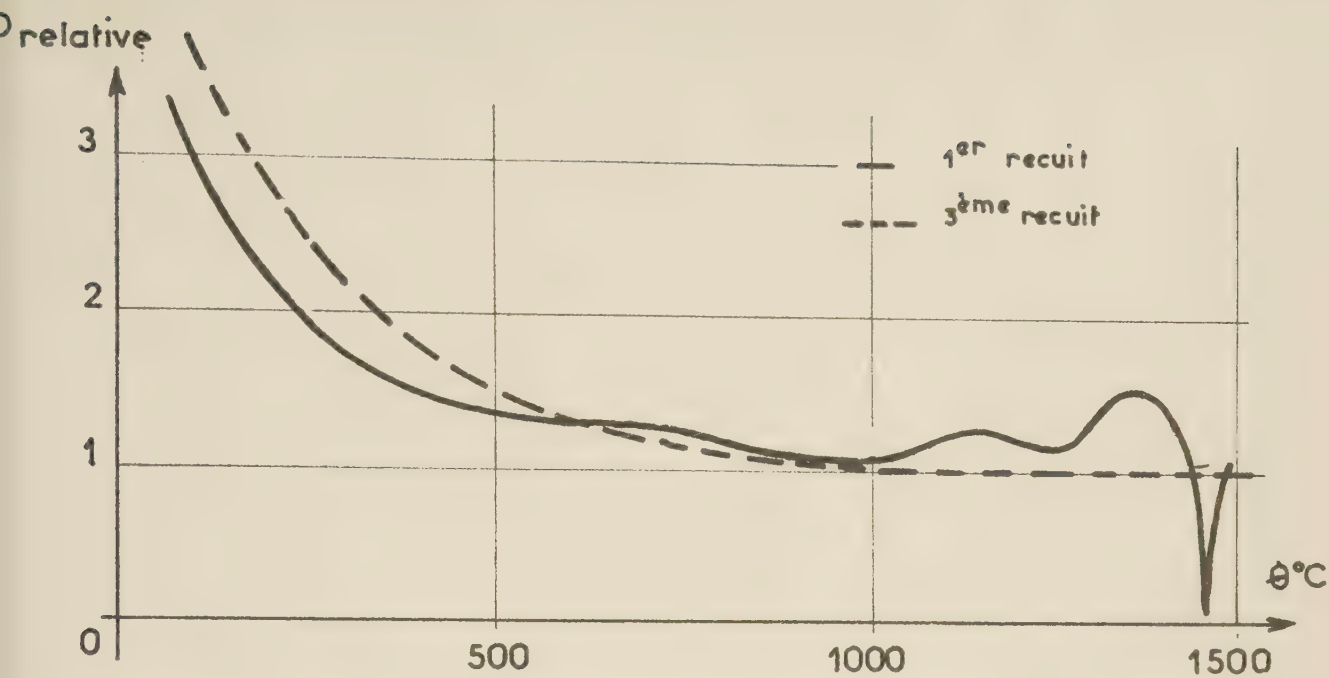


FIGURE 33 : diffusivité de BeO irradié

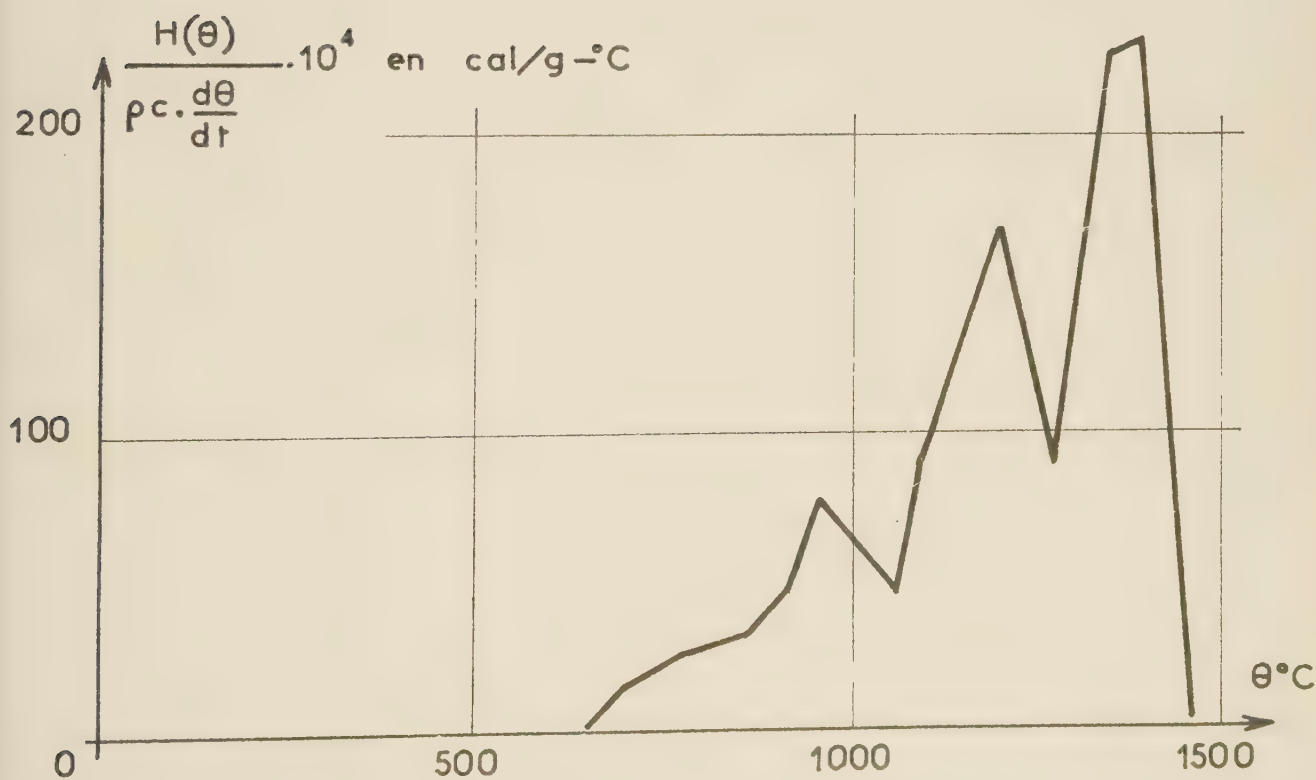


FIGURE 34 : spectre de l'énergie libérée

diffusivité qui à partir de 300° C tend à retrouver les valeurs de la diffusivité du matériau guéri.

A partir de 700° C se produit une libération d'énergie fractionnée en 3 grandes étapes de :

- 700 à 1050° C environ 20 % de l'énergie totale avec un maximum à 950° C.
- 1050 à 1300° C, 40 % de W_T , le maximum étant à 1200° C.
- 1300 à 1450° C, 40 % de W_T , le maximum se situant vers 1375° C.

3 - Etude qualitative de recuits effectués, dans différentes conditions, d'échantillons irradiés de diverses densités.

Dans ce paragraphe nous allons détailler les opérations de recuits effectuées sur les échantillons irradiés en notre possession, en précisant les conditions du traitement de restauration et les effets qualitatifs constatés sur les thermogrammes, en particulier sur $\Delta\theta$.

Note

Les recuits concernant un même échantillon sont toujours effectués successivement en conservant les mêmes caractéristiques de manipulation.

A - Echantillons fritté naturel, $d = 2,67 \text{ g/cm}^3$ (avec CaO).

a - n° 307 - 308 $\left\{ \begin{array}{l} \varnothing \text{ pastille } 12 \text{ mm} \\ \text{température du four } T_f = 1450^\circ \text{ C} \end{array} \right.$

Essai 1462

L'enregistrement de $\Delta\theta$ est pratiquement inutilisable dans la zone basse température. On relève un dégagement important d'énergie vers 900° C s'amorçant vers 800° C. Au-delà la sensibilité est insuffisante pour qu'on décèle un accident représentatif.

b - n° 309 - 310 $\left\{ \begin{array}{l} \varnothing_p = 12 \text{ mm} \\ T_f = 1330^\circ \text{ C} \end{array} \right.$

Essai 2102

$\Delta\theta$ présente plusieurs accidents qui se décomposent en un premier dégagement d'énergie vers 700° C, un second beaucoup plus important vers 1200° C. Au-delà de 1300° on constate une amorce de changement de pente.

On effectue ensuite quatre recuits d'environ 10 minutes.

L'enregistrement de $\Delta\theta$ correspondant au dernier de ces essais (2106) possède encore un léger changement de pente vers 1000° C, signe d'une guérison incomplète.

$$c - 327 - 328 \quad \left\{ \begin{array}{l} \phi_p \pm 16 \text{ mm} \\ T_f \pm 1560^\circ \text{ C} \end{array} \right.$$

Essai 1752

On relève vers 600° C un pic prononcé de $\Delta\theta$ auquel correspond une absorption d'énergie ; puis se manifeste un dégagement d'énergie dont le maximum se situe vers 900° C, un second plus étalé vers 1250° C marqué par le début d'une zone de fluctuations de faibles amplitudes comprenant un troisième dégagement d'énergie vers 1450° C suivi d'une remontée de $\Delta\theta$ vers 1500° C.

Essai 1753

Sur l'enregistrement de $\Delta\theta$ subsiste un creux correspondant à la première zone de libération d'énergie (900° C).

$$d - n^\circ 329 - 330 \quad \left\{ \begin{array}{l} \phi_p \pm 16 \text{ mm} \\ T_f \pm 1500^\circ \text{ C} \end{array} \right.$$

Essai 1555

Une grosse perturbation née des conditions de calorifuge rend inutilisable le thermogramme jusqu'à 700° C, cette zone comprenant peut-être une absorption d'énergie. On trouve ensuite :

- un premier dégagement d'énergie entre 700 et 900 avec maximum à 800° C,
- une seconde zone (1150 - 1350) avec un maximum à 1300°C ,
- une troisième vers 1425° C.

Essai 1556

On constate la disparition de tous les accidents de $\Delta\theta$ à part de 1000° C. Toutefois la sensibilité est telle que l'on ne peut pas en tirer de conclusion.

B - Echantillons fritté naturel , $d = 2,88 \text{ g/cm}^3$

$$\underline{a} - n^{\circ} 301 - 302 \quad \left\{ \begin{array}{l} \varnothing_p = 12 \text{ mm} \\ T_f = 1050^{\circ} \text{ C} \end{array} \right.$$

Essai 734

La remontée de $\Delta\theta$ au voisinage de 950° C indique la fin d'une phase de la libération d'énergie. L'échantillon est totalement décoloré.

Des recuits successifs (6 d'environ 10 minutes) font que l'enregistrement de $\Delta\theta$ devient régulier montrant que le premier stade est terminé.

Essai 1352

$$T_f = 1500^{\circ} \text{ C}$$

On ne trouve que de légers accidents, la sensibilité est telle qu'on ne peut pas utiliser le thermogramme.

$$\underline{b} - n^{\circ} 303 - 304 \quad \left\{ \begin{array}{l} \varnothing_p \approx 12 \text{ mm} \\ T_f \approx 1450^{\circ} \text{ C} \end{array} \right.$$

Essai 2141

On constate l'existence de nombreux accidents qui correspondent aux phases de la libération d'énergie :

- entre 600 et 1000° C , avec un maximum à 800° C ,
- entre 1000 et 1300° C , moins prononcée.

Après 4 recuits successifs, $\Delta\theta$ devient régulier. Le matériau ne présente plus d'énergie libérable (jusqu'à 1400° C environ).

$$\underline{c} - n^{\circ} 321 - 322 \quad \left\{ \begin{array}{l} \varnothing_p = 16 \text{ mm} \\ T_f = 1520^{\circ} \text{ C} \end{array} \right.$$

(Au cours de l'essai T_f varie de 1460 à 1560° C).

Essai 1653

$\Delta\theta$ présente un léger pic autour de 500° C attestant une absorption de chaleur, suivie immédiatement d'une libération d'énergie étalée entre 700 et 1000° C . Une seconde phase est décelée vers 1200° C et une troisième à partir de 1450° C .

Essai 1751

Les fluctuations sont supprimées jusqu'à 1200° C . Il subsiste alors un léger dégagement d'énergie étalé jusqu'à 1480° C .

Il est bon de remarquer qu'au cours de ces deux essais, la seconde phase de la libération est ressentie par la vitesse d'évolution $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ qui accuse un changement de pente, se stabilise, puis retrouve une décroissance normale.

$$\underline{d} \text{ n}^\circ 323 - 324 \left\{ \begin{array}{l} \varnothing_e = 16 \text{ mm} \\ T_f = 1500^\circ \text{ C} \end{array} \right.$$

Essai 1557

On relève un changement de pente sur $\Delta \theta$ au voisinage de 300° C . La première zone de libération se situe entre 600 et 900° C , la seconde entre 1000 et 1250° C et la troisième entre 1300 et 1400° C .

Deux essais complémentaires 1651 et 1652 montrent la disparition des effets de la première phase et l'atténuation de ceux de la seconde et de la troisième.

Les dérivées $\frac{\partial \theta}{\partial t}$ sont légèrement perturbées au voisinage de 1400° C .

C - Echantillons frittés sous charge, $d = 3 \text{ g/cm}^3$

$$\underline{a} - \text{N}^\circ 315 - 316 \left\{ \begin{array}{l} \varnothing_p = 12 \text{ mm} \\ T_f = 1500^\circ \text{ C} \end{array} \right.$$

Les essais correspondants ont été largement commentés au début de ce chapitre.

$$\underline{b} - \text{n}^\circ 313 - 314 \left\{ \begin{array}{l} \varnothing_p = 12 \text{ mm} \\ T_f = 1480^\circ \text{ C} \end{array} \right.$$

Essai 964

Le thermogramme $\Delta \theta$ présente les mêmes accidents que celui de l'échantillon 315-316, en particulier les fluctuations caractéristiques au voisinage de la seconde phase de la libération d'énergie.

Essai 965

$\Delta \theta$ est devenu régulier.

4 - L'exposé des résultats obtenus va nous permettre de dégager les caractères essentiels de la cinétique du phénomène en nous basant sur l'existence répétée des phénomènes.

1 - Influence de la température du four

Effectuant un recuit relativement court, de l'ordre de 10 minutes, la température de consigne du four prend une grande importance d'autant plus que les effets importants sont situés à haute température, entre 800°C et 1500°C . Si on augmente T_f les effets diffus deviennent beaucoup plus nets ; on accroît la sensibilité du dispositif. D'autre part on constate un déplacement des extrema avec l'augmentation de T_f et également une restauration plus avancée.

2 - Evolution de la diffusivité

On constate que la diffusivité apparente calculée à partir des indications du premier recuit est toujours supérieure, à basses et moyennes températures, à celle calculée à partir des enregistrements des recuits suivants. Les bulles de gaz, la décohésion intergranulaire, l'existence des microfissures (61) diminuent la conductivité calorifique. Par conséquent la capacité calorifique du matériau irradié diminue également ($D = \frac{K}{\rho c}$).

A haute température la diffusivité thermique retrouve les valeurs mesurées sur un échantillon témoin non irradié, ou sur un échantillon guéri.

3 - Cinétique de la guérison

Nous avons constaté, au cours de la plupart de nos essais, la présence d'un pic du thermogramme $\Delta\theta$ à basse température. De plus l'écart existant entre les valeurs de la diffusivité thermique apparente et la diffusivité thermique du matériau témoin fait penser à l'absorption d'une certaine quantité d'énergie entre 300 et 600°C . Roux (16) suppose que la dissociation des rassemblements de défauts peut provoquer un effet endothermique à basse température. Cet effet est particulièrement net chez les frittés naturels de densité $2,67\text{ g/cm}^3$.

La libération d'énergie proprement dite débute entre 700 et 800°C pour se terminer à 1500°C (rien ne prouve d'ailleurs qu'au-delà on ne puisse saisir d'autres effets). Elle se décompose en trois phases distinctes marquées par trois maxima :

1ère phase : $700^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$ maximum vers 850°C peu important du point de vue énergétique (en effet l'introduction du coefficient $\frac{1}{\partial\theta/\partial t}$ lors du calcul de $\frac{H(\theta)}{\rho}$ modifie les amplitudes

relatives des trois pics en augmentant les pics haute température par rapport à ceux basse température).

2ème phase : 1000 - 1350° C, maximum vers 1 200° C.

Il semble que cette phase représente la plus grosse fraction de l'énergie totale d'autant plus qu'elle subsiste souvent après 1 ou 2 recuits supplémentaires.

3ème phase : 1350 - 1500° C, maximum vers 1200° C. Elle est beaucoup plus difficile à définir car elle correspond à la zone terminale des enregistrements ; les indications des thermocouples à ces températures sont également sujettes à caution. Il est donc très difficile de juger de son importance.

4 - Influence de la densité

Les effets de l'irradiation sont d'autant plus importants que le matériau est dense : l'énergie emmagasinée doit donc être supérieure (sauf s'il y a décohésion des grains du fritté). On constate expérimentalement qu'il est plus facile de mettre en évidence les différentes étapes de la guérison avec un matériau fritté sous charge qu'avec un fritté naturel. La restauration totale de la diffusivité thermique est rapide ; 20 minutes à 1480° C suffisent, alors que les frittés naturels demandent plus longtemps.

Donner une explication à ces différents phénomènes est assez hasardeux. Pour déterminer l'origine des pics, expliquer leur formation il faut connaître les phénomènes complexes qui président à la formation des défauts, à leur migration, à leur rassemblement, puis étudier l'annihilation de ces défauts dans le matériau considéré. Le problème est plus compliqué que dans le cas du graphite ou du diamant car on est en présence d'une molécule composée et que la mobilité des défauts est certainement plus faible puisque la restauration ne se manifeste qu'à haute température.

Il est nécessaire de faire des hypothèses afin de simplifier le problème. Avec (16) on considère deux qualités d'énergie :

E_D correspondant à une annihilation des défauts ponctuels, des rassemblements de défauts.

E_L correspondant à l'énergie élastique due au relâchement des tensions provoquées par la distorsion née de la présence d'interstitiels.

L'examen de matériaux irradiés, à l'aide d'un microscope électronique montre de nombreux amas de défauts ponctuels. Après un recuit à 1200°C , on note l'apparition de boucles de dislocations (61). Il apparaît donc impossible de restaurer totalement le matériau.

Ainsi, un matériau irradié soumis à un traitement de recuit va :

- absorber de l'énergie pour dissocier les rassemblements de défauts,
- libérer de l'énergie par réarrangement de son réseau, les atomes en position intersticielle retrouvant leur position d'équilibre d'énergie potentielle inférieure ; cette libération est progressive et comporte plusieurs étapes.
- libérer en partie l'énergie élastique emmagasinée par le réseau lors de l'apparition des intersticiels.

CONCLUSION

La méthode d'analyse calorimétrique en régime variable est applicable à l'analyse de toute transformation structurale en phase solide. Nous avons déterminé l'énergie absorbée lors du changement de phase du quartz ($\alpha \rightarrow \beta$), dont la valeur est voisine de 1 cal/g, mais qui est essentiellement fonction des conditions de l'expérience; conçue dans le but précis d'étudier la libération de l'énergie emmagasinée dans l'oxyde de béryllium irradié aux neutrons, la méthode a permis l'analyse de recuits jusqu'à 1500° C, d'échantillons de densités 2,67, 2,83, 3 g/cm³, et de donner une idée de la cinétique de la restitution de l'énergie Wigner. Une évaluation de l'énergie totale mise en jeu conduit à une valeur de 3,3 cal/g (échantillon irradié à froid sous $2,10^{19}$ n_r/cm²). La méthode a également été utilisée pour mesurer la diffusivité thermique de l'alumine, de l'oxyde de béryllium et du quartz. Elle présente l'avantage d'obtenir en un seul essai la totalité de la variation de ce coefficient dans le domaine des températures explorées, de 100° C à 1400°C.

Son domaine d'application n'est pas limité, il suffit de résoudre les problèmes technologiques posés par son extension vers les très hautes températures.

Il est évident que l'étude systématique des facteurs influençant la qualité des résultats apporterait de précieuses améliorations au dispositif actuel. En particulier il est possible de parfaire :

l'usinage des pastilles-échantillons et des rainures logement des détecteurs.

la réalisation des jonctions thermoélectriques

le système assurant le maintien des échantillons et la pression entre leurs éléments.

la protection des couples entre échantillon et appareil de mesure, en symétrisant aussi parfaitement que possible le calorifuge.

Ces problèmes seraient plus facilement résolus en imaginant un régime de propagation linéaire de la perturbation thermique à partir d'une source telle qu'un four à images. Une des faces d'un échantillon parallélépipédique est attaquée par le faisceau concentré de l'arc. Les détecteurs judicieusement répartis analysent la propagation de l'énergie transmise dans le matériau. Le dispositif présente les avantages de supprimer tout effet de bord, (dimensions importantes de l'échantillon), de simplifier la protection des détecteurs, et d'éviter les problèmes posés par l'anisotropie de certains solides. Il peut être sous cette forme, un excellent moyen d'étude des matériaux à très haute température.

BIBLIOGRAPHIE

Ouvrages généraux

- 1 - Ch. FABRY, Propagation de la chaleur, 3ème édition, A. Colin, Paris, 1942
- 2 - LEBEAU, Les hautes températures et leurs applications en chimie, Masson, Paris, 1950
- 3 - G. EMSCHWILLER, Chimie physique, P.U.F., Paris 1959
- 4 - KINGERY, Kinetics of high temperature processes, J. Wiley and Sons, New York, 1959
- 5 - KINGERY, Property measurement at high temperature, J. Wiley and Sons, New York, 1959
- 6 - W.H. MAC ADAMS, Transmission de la chaleur, 2ème édition, Dunod, Paris, 1961
- 7 - CARSLAW and JAEGER, Conduction of heat in solids, 2ème édition, Oxford University Press, London 1959
- 8 - E. BRUN, les chaleurs spécifiques, A. Colin, Paris, 1949
- 9 - Techniques de l'Ingénieur : Mesures et Analyses
- 10 - SMOLUCHOWSKI, Phase transformations in solids, J. Wiley and Sons, New York, 1951
- 11 - C.D. HODGMAN, Handbook of chemistry and physics, 38ème édition, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1956
- 12 - J.H. PERNY, Chemical Engineer's Handbook, 3ème édition, Mac Graw Hill Book Company Inc 1950

Publications

- 13 - J. ELSTON, Application des céramiques dans le domaine de l'industrie nucléaire, Bull. Soc. Franç. Céram., 1963, n° 59, p. 25-46
- 14 - J. ELSTON, C. LABBE, Effets des traitements thermiques et de l'irradiation par les neutrons sur les propriétés physiques et mécaniques de BeO fritté sous charge, Note intérieure CEA, DM 950
- 15 - M. FAUCHER, Thèse de 3ème cycle, Lyon 1963
- 16 - A. ROUX, Thèse de 3ème cycle, Lyon 1964
- 17 - M. OLETTE et Cl. TUPPIN, Silicates industriels, juin 1957, p. 3 à 11
- 18 - M. FAUCHER, L. SICARD, J. ELSTON, C.R. Acad. Sci. 1963, 256, p. 90

- 19 - E. CALVET, H. PRAT, Microcalorimétrie, Applications physico-chimiques et biologiques, 1ère édition, Masson, Paris 1956
- 20 - J.L. PETIT, thèse de doctorat ès Sciences, Lyon 1962
- 21 - M. RICHARD, thèse de doctorat ès Sciences, Lyon 1963
- 22 - L. EYRAUD, J.L. PETIT, Chimie Moderne, IV, 42, 1961
- 23 - SMOTHERS and CHIANG, Differential thermal analysis, Chemical Publishing Co., New York, 1958
- 24 - SABATIER, Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. 1954.
- 25 - RAPPENAU-QUETIER, Note intérieure CEA PPC/PCA, 1961
- 26 - NEUBERT and LEES, Nuclear science and Engineering
- 27 - C. EYRAUD, C.R. Acad. Sci. 1954, 738, 1541
- 28 - C. MAZIERES, thèse de doctorat ès Sciences, Paris 1961
- 29 - GELIN, RAPPENAU, BRUNETON, note intérieure CEA
- 30 - GELIN, RAPPENAU, BRUNETON, QUETIER, rapport CEA 2241, 1962
- 31 - R. LIGNON et H. GUYOT, Mém. Scient. Rev. Métall. 1961, LVIII, 9
- 32 - G. BERTHIER, L. SICARD, C.R. Acad. Sci. 1963, 258, p. 483-485
- 33 - L. SICARD, L. EYRAUD, J. ELSTON, C. EYRAUD, Journal de Physique et du Radium, 1960, 2/10, p. 696-699
- 34 - Y. FETIVEAU, thèse de doctorat de 3ème cycle, Lyon 1961
- 35 - L. SICARD, communication personnelle
- 36 - H. CORDIER, Annales de Physique, 1961, 13ème série, tome 6, janvier-février
- 37 - R. LACROIX, Technique de l'Ingénieur, Mesures et Contrôle, tome IV, p. 2590
- 38 - G. RIBAUD, Mesures des températures, A. Colin, 4ème édition, Paris, 1958
- 39 - Notice technique "'Lyon Alemand-Louyot'"
- 40 - J.E. BAUERLE, The review of scientific Instrument, 1961, 32, 3, p. 313-316
- 41 - L. SICARD, thèse de doctorat ès Sciences, Lyon 1958
- 42 - Y. ROCARD, Thermodynamique
- 43 - Notice technique Sefram
- 44 - L. SICARD, communication personnelle, à paraître,
- 45 - Notice technique Pechiney
- 46 - JENKINS-PARKER, Washington U.S. Department commerce, 1963, Pb 181, 139
- 47 - W.A. PLUMMER, J. of the Am. Ceramic Soc 45, n° 7, 1962

- 48 - F. BOUVET, J. ELSTON, C. GEWISS, Le transfert de chaleur par conduction dans les solides, note intérieure CEA, DM/812
- 49 - D.H. WHITMORE, J. Applied Physic, 31-6- 1109-112, juin 1960
- 50 - M. MAC QUARRIE, J. of the Am. Ceramic Soc, 37, 2, 84-88, 1954
- 51 - F. BIRCH et H. CLARK, Am. Journal of Science, 238, août, 529-558, 1940
- 52 - N.N. SINELNIKOV, Dokl. Akad. SSSR, 92, n° 2, 1953
- 53 - Changements de phase, Sté de Chimie Physique, colloque 2-7 juin 1952,
Paris
- 54 - R. GAY, Cristallographie physico-chimique, Gauthier Villars, 1959,
Paris
- 55 - P. LAKODEY, C. EYRAUD, M. PRETTRE, C.R. Acad. Sc. 242, 3071-74, 1956
- 56 - MOSER, Physik. Zeits n° 21, novembre 1936, p. 737-753
- 57 - P. LAKODEY, thèse de doctorat d'Université, Lyon, 1958
- 58 - R.F. WALKER, J. of Research of the N.R.S., 61, 4, octobre 1958
- 59 - L. SICARD, L. EYRAUD, J. ELSTON, C.R. Acad. Sci., 249, p. 642-644, 1959
- 60 - F. DAVOINE, thèse Lyon 1956
- 61 - Etude des propriétés de l'oxyde de béryllium avant et après irradiation, J. ELSTON, H. FRISBY et C. LABBE, note CEA, DM 1303
- 62 - V. BETTA, Ingegneria nucleare, 1960, 3, 3, p. 111-117
- 63 - A. HERPIN, J. de Phys., 1963, 7, 499
- 64 - A.M. ANTHONY, Bulletin de la Sté Fr. céram., 1964, n° 62, p. 55-62

Table des matières

Introduction : 1 - Les méthodes d'études de phénomènes thermiques	page 1
a - Calorimétrie	
b - Analyse thermique	
2 - Présentation de la méthode d'Analyse Calorimétrique en régime variable	page 4
Chapitre I - Principe de la méthode, étude théorique	' 9
Calcul théorique, application au problème cylindrique.	
Détermination de l'énergie mise en jeu instantanément	' 11
Cas particulier de la mesure du coefficient de diffusivité thermique	' 16
Influence de la variation du coefficient de conductibilité thermique avec la température	' 16
Propagation de la chaleur en milieu anisotrope	' 18
Chapitre II - Méthode de mesure	
A - 1 - L'échantillon - dimensions - rainures	' 21
2 - Les détecteurs - nature - soudure - disposition - perturbations dues aux couples	' 24
B - Le paramètre de mesure	' 28
Chapitre III - Dispositif expérimental	
A - Le matériel	' 31
1 - Le four	' 31
2 - Dispositif d'introduction de l'échantillon dans le four	' 35
3 - Le porte-échantillon	' 40
B - L'enregistrement et la mesure	
1 - Dispositifs d'enregistrement	' 44
2 - Etude des enregistrements et des facteurs assurant la qualité des thermogrammes	' 50
3 - Conduite d'un essai	' 63
4 - Erreurs et incertitudes	' 64

Chapitre IV - Mesure du coefficient de diffusivité thermique	page 69
1 - Alumine pure frittée	' 70
2 - Oxyde de béryllium fritté	' 74
3 - Quartz naturel	' 81
Chapitre V - Etude de la transformation quartz $\alpha \rightarrow$ quartz β	
Les changements de phase	' 89
Caractéristiques de la transformation du quartz α en quartz β	' 92
Mise en évidence de la transition	' 95
Détermination de l'énergie de transformation	' 101
Conclusions	' 107
Chapitre VI - Etude de la restitution de l'énergie Wigner emmagasinée dans l'oxyde de béryllium	
1 - Les effets de l'irradiation sur BeO. Conditions de l'étude de la restitution de l'énergie Wigner	' 109
2 - Etude de la guérison d'un échantillon	' 117
3 - Etude qualitative de recuit d'échantillons de diverses densités effectués dans diverses conditions	' 127
4 - Conclusions	' 130
Conclusion générale	' 135
Bibliographie	' 137

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'AMPLIFICATION des signaux électriques de faible niveau lentement variables

Vu :

Les membres du Jury

MM. C. EYRAUD

L. EYRAUD

L. SICARD

J. ELSTON

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences

Jean BRACONNIER

vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 18 JUIN 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

